Ueber komplexe, pyridinhaltige Acetato-ferri-Basen.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Christoph Beck

aus **Ohmden.**

1913.
A. Oelschläger'sche Buchdruckerei, Calw.

Von der Fakultät angenommen
den 11. November 1912.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Die Untersuchungen zu der vorliegenden Abhandlung wurden im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. R. F. Weinland,

auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung ich diesen Ausschnitt aus dem Gebiet der Chemie komplexer Körper bearbeitete, bin ich in hohem Maß zu Dank verpflichtet für die sorgfältige chemische Ausbildung, die er mir angedeihen ließ, und für das mir während meiner Studien- und Assistentenzeit stets bewiesene Wohlwollen und die vielseitige Anregung bei meiner Arbeit.

Ebenso möchte ich meiner Dankbarkeit gegen den Vorstand des chemischen Laboratoriums,

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus,

Ausdruck verleihen für das überaus freundliche Entgegenkommen und die vielseitige Förderung, die ich während meines Studiums von seiner Seite erfahren durfte.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547017_0015

Inhalt.

Seite

Einleitung 1
Allgemeiner Teil 13
I. Ferrichlorid, Pyridin und Eisessig 15
II. Ferribromid, Pyridin und Eisessig 23
III. Jodide von Acetato-pyridin-ferri-Basen 25
IV. Ferriacetat, Pyridin und Eisessig 29
V. Ferrinitrat, Pyridin und Eisessig 30
VI. Salze pyridinhaltiger Hexacetato-tetraferri-Basen mit komplexen, eisenhaltigen Anionen 32
VII. Beweis der Identität der von Weinland und Gussmann dargestellten Acetato-pyridin-ferri-Reihe mit der Hexacetato-tetrapyridin-tetraferri-Base. 36
VIII. Zusammenstellung der in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Acetato-pyridin-ferri-kationen 38
IX. Betrachtungen über den Bau der aufgefundenen komplexen Kationen 39
Experimenteller Teil 42
I. Chloride und Chloridacetate pyridinhaltiger Hexacetato-tetraferri-Basen 42
II. Bromide und Bromidacetate pyridinhaltiger Hexacetate-tetraferri-Basen 52
III. Jodidacetate und Perjodide von pyridinhaltigen Hexacetato-tetraferri-Basen 55
IV. Nitratacetate pyridinhaltiger Hexacetato-tetraferri-Basen . . 61
V. Acetat einer pyridinhaltigen Hexacetato-tetraferri-Base . . 65
VI. Salze pyridinhaltiger Hexacetato-tetraferri-Basen mit komplexem, eisenhaltigem Anion 65
VII. Salze einer pyridinhaltigen Pentacetato-triferri-Base . . . 71

Einleitung.

An der Hand des Studiums der Kohlenstoffverbindungen hat sich die Lehre von der Valenz entwickelt, und sie gipfelte in der von Kékulé aufgestellten Theorie von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs. Es ist bekannt, daß sich diese Theorie nicht nur bei der Klassifikation der in ungeheurer Mannigfaltigkeit bestehenden Kohlenstoffverbindungen bewährt hat, sondern auch zu neuen erfolgreichen Kombinationen geführt hat, deren Möglichkeiten uns heute noch unerschöpflich erscheinen.

Bei der Uebertragung dieser Theorie auf die Verbindungen der anderen Elemente ergaben sich sogleich zwei Schwierigkeiten.

Einmal hatte Kékulé die Valenzzahl [1]) als „eine Fundamentaleigenschaft des Atoms angesehen, welche ebenso konstant und unveränderlich ist als das Atomgewicht selbst." Damit war also ein Wechsel der Valenzzahl ausgeschlossen. Man hätte sich demnach beim Uebergang auf Verbindungen wie diejenigen zwischen Stickstoff und Sauerstoff oder zwischen Eisen und Chlor bei Stickstoff sowohl wie beim Eisen auf eine konstante Wertigkeit festlegen müssen. Das erschien von vornherein bei einem Teil derartiger Verbindungen, deren Molekulargewicht bestimmt worden war, ausgeschlossen. Auch ergaben die Kettenformeln der sauerstoffreichen anorganischen Säuren

(für Schwefelsäure $S\begin{matrix}-O-O-H\\-O-O-H\end{matrix}$)

reichlich Veranlassung zur Kritik.

[1]) Z. anorg. Chem. **7**, 689. 1894.

Andererseits waren es zahlreiche Verbindungen wie die Hydrate, Doppelsalze, Metallammoniakverbindungen, für die sich aus der Kékulé'schen Valenztheorie eine befriedigende Erklärung nicht ergab. Kékulé führte daher für diese Verbindungsgruppen den Begriff „Molekularverbindungen [1]) ein. Die einzelnen Moleküle sind in diesen Verbindungen nach seiner Annahme durch anders geartete Anziehungskräfte zusammengehalten, welche „die zu Molekeln vereinigten Atome noch über die Grenzen des Moleküls hinaus zu üben vermögen" [1]). Auch diese Verbindungsgruppen hatten in der angeführten Vorstellung von der Konstanz der Valenz keine befriedigende Erklärung gefunden.

Blomstrand [2]) war es, der zunächst an Stelle der oben angeführten Kettenformeln der anorganischen Säuren solche mit in seiner Valenz wechselndem Zentralatom einführte (demnach Schwefelsäure mit sechswertigem Schwefel [3]) $\begin{matrix} O=S-OH \\ O=S-OH \end{matrix}$). Diese Theorie der wechselnden Valenzzahl ermöglichte es nun auch, für die seitherigen Molekülverbindungen atomistische Strukturformeln aufzustellen. Hiefür mögen die folgenden angeführten Fälle zur Erläuterung dienen:

a) **Doppelsalze:**

nach Kékulé	nach Blomstrand
$PtCl_4.2KCl$	$Pt\begin{matrix} /Cl=Cl-K \\ -Cl=Cl-K \\ -Cl \\ \backslash Cl \end{matrix}$

Kaliumplatinchlorid.

---

[1]) S. Lothar Meyer, Die modernen Theorien der Chemie 5. Aufl. S. 383. § 184 und 185.

[2]) Chemie der Jetztzeit. Heidelberg 1869.

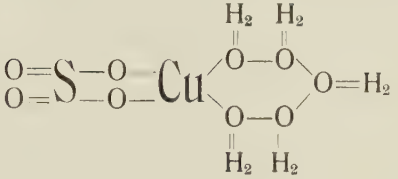
[3]) indem er die Sulfonsäuregruppe mit der Carboxylgruppe in Parallele stellte.

b) Hydrate:

nach Kékulé

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$

nach A. Würtz



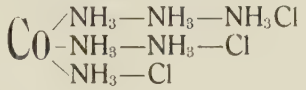
Wasserhaltiges Kupfersulfat.

c) Metallammoniakverbindungen:

nach Kékulé

$CoCl_3 \cdot 6NH_3$

nach Blomstrand



Hexamminkobaltichlorid.

In diesen Formeln tritt wie ersichtlich das Chlor drei- und einwertig, der Sauerstoff zwei- und vierwertig, das Kupfer vier- und der Stickstoff fünfwertig auf.

Aber, wie insbesondere aus der Blomstrandschen Formel für die angeführte Kobaltammoniakverbindung hervorgeht, bildet diese Auffassung eine Art Rückfall auf die Kettenformeln der älteren Chemiker und wirkt daher in derselben Weise unbefriedigend. Dagegen ergab sie für die anorganischen Sauerstoffsäuren ausreichende Bilder, die seither keiner Veränderung mehr bedurften.

So konnte es nicht ausbleiben, daß in der Folgezeit für die Struktur der „Molekularverbindungen" speziell der Doppelsalze anderweitige Auffassungsformen vorgeschlagen wurden. In Anlehnung an die schon früher entwickelte Ammoniumtheorie nahm Horstmann [1]) an, daß wie dort der dreiwertige Stickstoff des Ammoniaks bei der Bildung von Ammoniumsalz aus Ammoniak und Säure fünfwertig wird, so auch andere Atome durch Addition von Molekülen eine höhere Wertigkeit annehmen

[1]) S. A. Werners Aufsatz „Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen" Z. anorg. Chem. **3**, 283. 1893.

können. Angewandt auf das Kaliumplatinchlorid stellt sich der Fall folgendermaßen dar: das im Platinchlorid vierwertige Platin wird im Kaliumplatinchlorid achtwertig

Platinchlorid → Kaliumplatinchlorid.

Zur Klärung dieser Fragen war in der Zwischenzeit und schon früher Material von ganz anderer Seite beigebracht worden. In den Jahren 1853—59 hatte Hittorf die bei dem Durchgang des elektrischen Stroms durch Salzlösungen auftretenden Erscheinungen genauer verfolgt. Er entwickelte im Anschluß daran genaue Begriffsbestimmungen von Salz, Säure und Base. Er fand durchgängig bei Lösungen, die den elektrischen Strom leiteten, einen nach der Anode und einen nach der Kathode wandernden Teil des gelösten Moleküls. Er nannte den ersteren Anion, den letzteren Kation. Diese Ionen erwiesen sich identisch mit den Molekülspaltstücken, denen die präparative und analytische Chemie täglich begegnete. Jedes Salz bestand hiernach aus einem Kation und einem Anion, ebenso jede Base und jede Säure. Als Kationen erwiesen sich in den einfachen Salzen der Sauerstoff- und Halogen-Wasserstoffsäuren die Metallatome, als Anionen die Säurereste. Bei den Säuren war das Kation stets Wasserstoff, bei den Basen das Anion Hydroxyl.

Die Ausdehnung dieser Untersuchung auf Molekülverbindungen ergab in einzelnen Fällen, daß sie wider Erwarten nicht in die Ionen der Einzelmoleküle, aus denen sie bestanden, gespalten wurden, sondern daß vielmehr nur zwei Ionen auftraten, von denen das eine zusammengesetzter Natur war. So zerfiel Kaliumplatinchlorid in das Anion $PtCl_6$ und das Kation K_2 und Silbercyanid-cyankalium in das Anion $Ag(CN)_2$ und das Kation K.

Derartigen Komplexen, wie man die zusammengesetzten Ionen der Molekülverbindungen nennt, war die präparative Chemie schon wiederholt begegnet. Es seien von derartigen Anionen der $Fe(CN)_6$-Rest des Ferrocyankaliums, der $Co(NO_2)_6$-Rest des Fischerschen Salzes, der $PtCl_6$-Rest des Kaliumplatinchlorids angeführt; und von komplexen Kationen der dreisäurige $Co(NH_3)_6$-Rest der Luteoreihe, der ebenfalls dreisäurige $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\H_2O\end{matrix}\right]$-Rest der Roseoreihe, der zweisäurige $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]$-Rest der Purpureoreihe und der einsäurige $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]$-Rest der Praseo- und Violeoreihe. Diese Komplexe blieben bei zahlreichen Umsetzungen erhalten genau wie der SO_4-Rest der Sulfate und der NH_4-Rest der Ammoniumsalze.

So war die Lage, als A. Werner von 1891 an das Studium der Metallammoniakverbindungen vornahm. Er führte die Hittorf'schen Unteruschungmethoden bei den verschiedensten Reihen durch und fand, daß man durch eine Bestimmung der Leitfähigkeit die Zahl der Ionen finden und von da aus sichere Schlüsse auf die Zusammensetzung der Komplexe ziehen kann. Dabei stieß er neben Verbindungen, die in zwei bis vier Ionen zerfallen, auch auf solche, die den Strom gar nicht leiteten, demzufolge nicht in Ionen gespalten waren. Es seien genannt:

mit 4 Ionen $[Co(NH_3)_6]\ Cl\ Cl\ Cl$
Lutcokobaltchlorid.

mit 3 Ionen $[Co(NH_3)_5\,Cl]\ Cl\ Cl$
Purpureokobaltchlorid.

mit 2 Ionen $[Co(NH_3)_4\,Cl_2]\ Cl$
Praseokobaltchlorid.

nicht in Ionen gespalten $[CO(NH_3)_3\ (NO_2)_3]$
Trinitrotriamminkobalt.

Diese Verhältnisse waren mit Ausnahme der letztgenannten auch früheren Chemikern schon bekannt in Form der Tatsache, daß von den Säureresten bei einzelnen Reihen teils alle, teils nur einzelne durch andere Säurereste in äquivalenter Menge ersetzbar waren. Blomstrand hatte sich dafür die Vorstellung entwickelt, daß Säurereste, welche nicht durch andere substituierbar waren, direkt am Kobaltatom hafteten, während die andern die Endglieder der Ammoniakketten bildeten.

Es handelte sich nun darum, der Tatsache gerecht zu werden, daß beim Austritt von einem und zwei Ammoniakmolekülen aus der Luteoreihe jeweils einer resp. zwei Säurereste die Eigenschaft verlieren, durch andere vertreten werden können. S. M. Jörgensen änderte daher die Blomstrandschen Formeln in der Weise ab, daß er diese Säurereste nur über ein Ammoniakmolekül mit dem Kobaltatom verknüpfte:

nach Blomstrand	nach Jörgensen
$Co\begin{matrix}/NH_3—NH_3—NH_3—Cl\\-NH_3—NH_3—Cl\\\backslash NH_3—Cl\end{matrix}$	$Co\begin{matrix}/NH_3-NH_3—NH_3—NH_3—Cl\\NH_3—Cl\\\backslash NH_3—Cl\end{matrix}$

Luteokobaltchlorid.

Auf diese Weise konnte man die Entstehung von Purpureo- und Praseokobaltchlorid aus dem Luteochlorid sich versinnbildlichen.

Aber für A. Werner kam die von ihm beobachtete neue Tatsache hinzu, daß mit Austritt eines dritten Ammoniakmoleküls wiederum ein Säurerest die Fähigkeit verliert, als Ion zu fungieren, daß dabei also Körper entstehen wie das oben angeführte Trinitrotriamminkobalt, welche in wäßriger Lösung den elektrischen Strom nicht leiten, also weder Salz noch Base noch Säure sind. Diesen Körpern wurden die Formeln mit Ammoniakketten in keinem Falle mehr gerecht. Hierzu kam, daß der in den Kettenformeln zum Ausdruck kommende Unterschied der Ammoniakmoleküle in der Tat nicht besteht. Werner machte daher den gleichen Schritt wie seinerzeit Blom-

strand bei der Verwandlung der Kettenformeln der anorganischen Sauerstoffsäuren in solche mit mehrwertigem Zentralatom. Er erweiterte abermals den Valenzbegriff durch Einführung der Nebenvalenzen. Diese sind nach seiner Definition imstande, gesättigte Moleküle wie Ammoniak, Wasser, Oxyde mit Elementen zu verknüpfen, die eventuell ihre „Hauptvalenzen" schon betätigt haben. Hauptvalenzen im Sinne Werners sind die bisher schlechthin als Valenzen bezeichneten Größen. Darnach sind im Luteo-, Purpureo- und Praseokobaltchlorid die Ammoniakmoleküle durch Nebenvalenzen an das Kobaltatom gebunden und einander völlig gleichgestellt. Aus der Zusammensetzung der Kationen aller bekannten Reihen von Metallammoniakverbindungen ging außerdem hervor, daß die Summe der mit dem Zentralatom durch Haupt- oder Nebenvalenzen verknüpften Atome bezw. Atomgruppen stets gleich sechs ist. Dasselbe gilt für Verbindungen vom Typus des Trinitrotiammoninkobalts (vergl. hiezu die Formeln S. 5). Diese Zahl nennt Werner die Koordinationszahl und er denkt sich die Anordnung dieser Atomgruppen um das Zentralatom in Oktaëder-Form. Sie sind nach seiner Definition in erster Sphäre gebunden. Das Anion befindet sich dann in indirekter Bindung in der zweiten Sphäre. Säurereste, die sich in der ersten Sphäre befinden, sind nicht ionogen, solche der zweiten Sphäre ionogen gebunden.

Das Ammoniak der Metallammoniakverbindungen läßt sich schrittweise durch Wasser ersetzen, ebenso durch andere Amine (Pyridin, Aethylendiamin usw.). Von hier aus kam Werner zu einer neuen Auffassung des sogenannten Krystallwassers bei zahlreichen Salzen. Er sieht diejenigen von ihnen, welche sechs Moleküle Wasser haben, als Hexamminverbindungen an, deren gesamtes Ammoniak durch Wasser ersetzt ist, z. B. das grauviolette Chromchloridhexahydrat

$$[Cr\,(H_2O)_6]\,Cl_3$$

Hexaquochromichlorid.

Ersetzt man andererseits die Ammoniakmoleküle der Hexamminreihe schrittweise durch Säurereste, so kommt man über zwei Kationen mit fünf und vier Ammoniakmolekülen zu Körpern vom Typus des Trinitrotriammin-kobalts und bei weiterem Ersatz zu drei Reihen von Anionen, von denen die beiden ersten noch Ammoniak enthalten, die letzte aber nicht mehr.

Komplexes Kation	$[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$	Hexamminkobaltinitrit
	$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\NO_2\end{matrix}\right](NO_2)_2$	Nitropentamminkabaltinitrit
	$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]NO_2$	Dinitrotetramminkobaltinitrit
	$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}\right]$	Trinitrotriamminkabalt
Komplexes Anion	$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right]NH_4$	Tetranitrodiamminkabaltisaures Ammon
	$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)\\(NO_2)_5\end{matrix}\right](NH_4)_2$	Pentanitromonamminkobaltisaures Ammon (bis jetzt nicht dargestellt)
	$\left[Co(NO_2)'_6\right]K_3$	Hexanitrokobaltisaures Kalium.

Eine große Anzahl bisher als Doppelsalze aufgefaßter Verbindungen und komplexer Säuren gehören zu den drei letzten Reihen. Die Stelle des Ammoniaks nimmt in diesen Fällen Wasser ein:

$\left[\overset{III}{Fe}\begin{matrix}(H_2O)_2\\Br_4\end{matrix}\right]NH_4$ [1]) $= FeBr_3 \cdot NH_4Br \cdot 2H_2O$.

$\left[Al\begin{matrix}(H_2O)\\Cl_5\end{matrix}\right]K_2$ [2]) $= AlCl_3 \cdot 2KCl \cdot H_2O$.

$[AlF_6]Na_3 = AlF_6 \cdot 3NaF$—Kryolith.

$[Co^{III}(CN)_6]H_3 =$ Kobalticyanwasserstoffsäure.

In den bisher angeführten Verbindungen waren nur dreiwertige Elemente als Zentralatome aufgetreten. Es können

[1]) P. T. Walden, Z. anorg. Chem. **7**, 336. 1894.
[2]) Neumann, Ann. Chem. **244**, 343.

jedoch auch die anderswertigen Elemente diese Stelle einnehmen. In allen Fällen kann die Koordinationszahl sechs erreicht werden oder auch niedriger bleiben.

Zur Bildung derartiger komplexer Kationen und Anionen sind vor allem mehrere Schwermetalle befähigt: Platin, Rhodium, Kobalt, Eisen, Chrom, Antimon, Zinn, Thallium, Quecksilber, Gold, Silber, Kupfer.

Es sollen nun weiterhin speziell vom Eisen einige der wichtigeren seither bekannten Anionen und Kationen angeführt und dann in der Folge einige neue Kationen (und Anionen) beschrieben werden.

I. Komplexe Eisenanionen.*)

$[Fe^{II}(CN)_6]$ $K_4 \cdot 3H_2O$ Tetrakalium-hexacyano-ferroat (Ferrocyankalium)

$[Fe\ CN)_6]$ K_3 Trikalium-hexacyano-ferriat (Ferricyankalium)

$[Fe\ (CNS)_6]$ $Na_3 \cdot 12H_2O$ [1]) Trinatrium-hexarhodanato-ferriat

$\left[Fe^{II}\begin{matrix}F_3\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]$ NH_4 [2]) Ammonium-trifluoro-diaquo-ferroat

$[Fe^{I}F_4]$ $(NH_4)_2$ [2]) Diammonium-tetrafluoro-ferroat

$[Fe\ F_4]$ NH_4 [3]) Ammonium-tetrafluoro-ferriat

$[Fe\ F_5]$ $(NH_4)_2$ [3]) Diammonium-pentafluoro-ferriat

$[Fe\ F_6]$ $(NH_4)_3$ [2]) Triammonium-hexafluoro-ferriat

$\left[Fe\begin{matrix}F_5\\H_2O\end{matrix}\right]\text{-}\left[Fe^{II}H_2O_6\right]$ [4]) $= FeF_3 \cdot Fe^{I}F_2 \cdot 7H_2O$ Hexaquo-ferropentafluoro-aquo-ferriat

$\left[Fe^{II}\begin{matrix}Cl_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]$ K_2 [5]) Dikalium-tetrachloro-diaquo-ferroat

$\left[Fe\begin{matrix}Cl_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]$ H [6]) Tetrachloro-diaquo-ferri-säure

*) Zweiwertiges Eisen ist mit „Fe II", dreiwertiges mit „Fe" ohne Index bezeichnet!

[1]) Rosenheim u. Cohn, Z. anorg. Chem. **27**, 295. 1901.

[2]) Wagner, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1897. 1886.

[3]) Nicklès, I. B. 1868, 262.

[4]) Weinland u. Köppen. Z. anorg. Chem. **22**, 266. 1899,

[5]) Schabus, Wiener Akad. Ber. 1850, 475.

[6]) Compt. rend. 104, 1708.

$[Fe\,Cl_4]\,N(C_2H_5)_4$ [1]) Tetraaethylammonium-tetrachloro-ferriat

$[Fe\,{}^{Cl_5}_{H_2O}]\,K_2$ [2]) Dikalium-pentachloro-aquo-ferriat

$[Fe\,Cl_6]\,Cs_3 \cdot H_2O$ [2]) Tricaesium-hexachloro-ferriat

$[Fe\,{}^{Br_4}_{(H_2O)_2}]\,NH_4$ [2]) Ammonium-tetrabromo-diaquo-ferriat

$[Fe\,{}^{Br_5}_{H_2O}]\,Rb$ [2]) Rubidium-pentabromo-aquo-ferriat

$[Fe\,(SO_4)_2]_2\,{}^{K}_{H}$ [3]) Saures Kalium-disulfato-ferriat.

$[Fe\,{}^{(NO)_2}_{S}]\,K \cdot 2H_4O$ [4]) Kalium-dinitroso-thio-ferriat *)
Rotes Roussin'sches Salz.

$[Fe_4\,{}^{(NO)_7}_{S_3}]\,NH_4 \cdot H_2O$ [4]) Ammonium-heptanitroso-trithio-tetraferriat*) Schwarzes Roussin'sches Salz.

$[Fe\,{}^{(NO)_2}_{S_2O)_2}]\,K \cdot H_2O$ [5]) Dikalium-dinitroso-thiosulfato-ferriat *).

$[Fe^{II}_{(C_2O_4)_2}]\,K_2 \cdot H_2O$ [6]) Dikalium-dioxalato-ferroat.

$[Fe\,(C_2O_4)_3]\,K_3 \cdot 3H_2O$ [7]) Trikalium-trioxalato-ferriat.

$[Fe\,(C_2O_4)_2]\,K \cdot 2{,}5H_2O$ [8]) Kalium-dioxalato-ferriat.

$[Fe\,(C_6H_4O_2)_3]\,K_3 \cdot 2H_2O$ [9]) Trikalium-tribrenzkatechinato-ferriat.

$[Fe\,{}^{(C_6H_4O_2)_2}_{H_2O}]\,K$ [10]) Kalium-dibrenzkatechinato-aquo-ferriat.

[1]) M. S. Scholtz, Arch. Pharm. 247, 534. 1909.

[2]) P. T. Walden, Z. anorg. Chem. **7**, 335. 1894.

[3]) Grimm und Ramdor Ann. Chem. **28**, 127. 1856. Die obige Formel wurde aus den von den Autoren angeführten Analysen berechnet.

[4]) Roussin Compt. rend. **46**. 224. — Pavel Ber. deutsch. Chem. Ges. **15**. 2600. 1882. — Marchlewski und Sachs Z. anorg. Chem. **2**, 175. 1892. — Rosenberg Chem. Centr. 1911, I, 792.

[5]) K. A. Hofmann und Wiede Z. anorg. Chem. **8**, 318 u. 9, 295. 1895.

[6]) A. Souchay und E. Lenssen, Beilstein I, 644.

[7]) Rammelsberg, Beilstein I, 644.

[8]) Eder und Valenta, Monatsh. **1**, 763. 1896.

[9]) Weinland und Binder, Ber. deutsch. chem. Ges. **45**, 148. 1912.

[10]) Weinland und Binder, „ „ „ „ **45**, 1113, 1912

*) Die Wertigkeit des Eisens in diesen Verbindungen ist nicht mit Sicherheit bekannt.

II. Komplexe Eisenkationen.

a) Einkernige Kationen mit der Koordinationszahl sechs.

$[Fe^{II}(NH_3)_6]\ Cl_2$ [1]) Hexammin-ferro-dichlorid.

$[Fe^{II}(C_{10}H_8N_2)_3]\ Br_2 \cdot 6H_2O$ [2]) Tri-α-α-dipyridyl-ferro-dibromid.

$[Fe\ (C_{12}H_8N_2)_3]_2\ (PtCl_6)_3$ [3]) Bis-[triphenanthrolin-ferro-] tri-[hexachloro-platinat].

$[Fe\ (H_2O)_6]\ (NO_3)_3$ Hexaquo-ferri-trinitrat (Ferrinitrat)

$[Fe^{II}(H_2O)_6]\ SO_4\ NH_4\ SO_4\ NH_4$ Hexaquo-ferro-diammonium-disulfat (Mohr'sches Salz)

$[Fe\ (H_4O_2)_6]\ SO_4\ SO_4\ NH_4$ Hexadiaquo-ferri-ammonium-disulfat (Eisenammoniakalaun)

$[Fe\ Cl\ (H_2O)_5]\ [PtCl_6] \cdot 5{,}5H_2O$ [3]) Chloro-pentaquo-ferri-hexachloro-platinat

$[Fe\ Cl_2\ (H_2O)_4]\ [SbCl_6] \cdot 4H_2O$ [4]) Dichloro-tetraquo-ferri-hexachloro-antimonat

$Fe^{II}Cl_2 \cdot 3(C_5H_5N) \cdot 2H_2O$ [5])

$Fe^{II}SO_4 \cdot 3(C_5H_5N) \cdot 2H_2O$ [5]).

Hierher gehören auch die Eisenchloridhydrate $FeCl_3$ 3aqu. und $FeCl_3$ 6aqu. Die ihnen zugrunde liegenden Chloroaquoferrikationen waren jedoch bis jetzt noch nicht zu ermitteln.

b) Mehrkernige Kationen.

$[Fe_3\ (HCOO)_6\ (OH)_2]\ HCOO \cdot 4H_2O$ [6]) Hexaformiato-dihydroxo-triferri-formiat

$[Fe_3\ (CH_3COO)_6\ (OH)_2]\ CH_3COO \cdot H_2O$ [7]) Hexacetato-dihydroxo-triferri-acetat

[1]) Rogstadius, J. pr. Chem. **86**, 310. 1860.
[2]) Fritz Blau, Monatsh. **19**, 647. 1898.
[3]) Nilson, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 1058, 1876.
[4]) Weinland und Feige, Ber. deutsch. chem. Ges. **36**, 255. 1903.
[5]) Reitzenstein, Z. anorg. Chem. **18**, 284. 1898.
[6]) Belloni, Arch. Pharm. **247**, 123. 1909.
[7]) Weinland und Gußmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **42**, 3881. 1909.

$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH_2)\end{matrix}\right] NO_3 . 4H_2O$ [1]) Hexacetato-dihydroxo-triferri-nitrat

$\left[Fe_3\begin{matrix}CH_3COO\\(OH)_2\\O_3\end{matrix}\right]$ [2]) Basische Fällung (Konstitution nicht bekannt).

Die drei letztgenannten Körper wurden von Weinland und Gußmann bei ihren Untersuchungen über die den Ferriacetaten zugrunde liegenden Kationen beobachtet. Im Anschluß hieran wurde ebenfalls von Weinland und Gußmann ein Pyridin und Essigsäure enthaltendes mehrkerniges Eisenkation aufgefunden

$$\left[Fe_2\begin{matrix}(CH_3COO)_4\\2\,Pyr\\OH\end{matrix}\right] . . ,$$

von dem einige Salze dargestellt sind.[3])

[1]) Weinland und Gußmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **42**, 3881. 1909
[2]) „ „ „ Z. anorg. Chem. **66**, 161. 1910.
[3]) „ „ „ Ber. deutsch. chem. Ges. **43**, 2144. 1910

Allgemeiner Teil.

Es erschien wünschenswert, von der von Weinland und Gußmann aufgefundenen Pyridinacetatoferriribase noch weitere Salze darzustellen, da die bis dahin bekannten keine einfache Zusammensetzung zeigten. Das Acetat war durch Einwirkung von Pyridin auf das Monoacetat der Hexacetatotriferribase dargestellt worden:

$$\left[Fe_2\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\ 2\,Pyr\\ OH\end{matrix}\right](CH_3COO)_2\ ^1)$$

Aus diesem Acetat waren durch Fällen aus wäßriger Lösung ein Jodidacetat, ein Rhodanidacetat und ein Permanganatacetat erhalten worden:

$$\left[Fe_2\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\ 2\,Pyr\\ OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}J\\ CH_3COO\end{matrix}$$

Jodidacetat

$$\left[Fe_2\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\ 2\,Pyr\\ OH\end{matrix}\right](CNS)_2 + \left[Fe_2\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\ 2\,Pyr\\ OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}CNS\\ CH_3COO\end{matrix} + 6H_2O$$

Rhodanidacetat

$$\left[Fe_2\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\ 2\,Pyr\\ OH\end{matrix}\right]MnO_4 + \left[Fe_2\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\ 2\,Pyr\\ OH\end{matrix}\right](CH_3COO)$$

Permanganatacetat.

Bei der Annahme eines Kations mit zwei Eisenatomen mußten mehrere Salze als Verbindungen zweier Moleküle formuliert werden. Es ist aber ebensogut möglich, daß das Kation vier Eisenatome enthält, wodurch

[1]) Weinland und Gußmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **43**, 2144. 1910.

die obigen Formeln vereinfacht würden. Die Klärung dieser Frage, sowie derjenigen, ob wirklich drei Essigsäurereste auf zwei Eisenatome zum Kation gehören und nicht weniger, war die nächste Aufgabe. Zu diesem Zwecke waren andere Salze der Base darzustellen und, da auf die beschriebene Weise nur in Wasser schwer lösliche Salze erhalten werden konnten, dieselben womöglich auf anderem Wege zugänglich zu machen. Ich fand, daß man zu Salzen von pyridinhaltigen Acetatoferribasen gelangt, indem man Ferrisalze in Eisessig löst und Pyridin hinzufügt. Hierbei entstehen je nach den Mengenverhältnissen von Ferrisalz, Pyridin und Eisessig verschiedene Acetatopyridinferrikationen. Dies wurde eingehend am Eisenchlorid untersucht. Wenn auf ein Molekül Ferrichloridhexahydrat mindestens fünf Moleküle Pyridin kommen, erhält man bei beliebig großen, aber nicht unter zwei Moleküle heruntergehenden Eisessigmengen komplexe gelb- bis braungrüne Kationen, welche durchgehends vier Atome Eisen, sechs Essigsäurereste und drei bis sechs Pyridinmoleküle enthalten:

$$\left[Fe_4^{(CH_3COO)_6}_{3-6\ Pyr}\right]^{1)}$$

Geht man mit der Menge des Pyridins auf zwei Moleküle herunter, so erhält man bei sehr gesteigerten Eisessigmengen (von 15 Molekülen an) einen granatroten gut kristallisierenden Körper, dem ebenfalls eines der oben genannten Kationen zugrunde liegt. Seine rote Farbe verdankt er einem Eisen und Chlor enthaltenden komplexen Anion (s. hierüber unten S. 32)

Geht man dagegen mit den Eisessigmengen herunter, so erhält man entweder Gemenge von grüngelben Nadeln und braunen Oktaëdern oder die letzteren allein. Der braunrote oktaëdrische Körper gehört auch zu einer der oben angeführten Reihen, deren Kation vier Eisenatome enthält.

[1]) Je nach der Zahl der im Anion enthaltenen Säurereste enthält das Kation noch Hydroxylgruppen.

Hält man sich bei andern Ferrisalzen ungefähr an die Mengenverhältnisse von Pyridin und Eisessig, welche beim Ferrichlorid zu vierkernigen Kationen führen, so bilden sich aus Ferribromid, Ferriacetat und Ferrinitrat gleichfalls Kationen mit vier Eisenatomen.

Jodide dieser Reihen sind auf dem Umweg über Ferriacetat und Lithiumjodid zugänglich.

I. Ferrichlorid, Pyridin und Eisessig.

Aus einer Lösung von einem Molekül Ferrichloridhexahydrat und fünf Molekülen Eisessig scheidet sich auf Zusatz von fünf Molekülen Pyridin unter starker Wärmeentwicklung zunächst ein Gemenge von gelbgrünen Nadeln und braunen Oktaëdern in reichlicher Menge aus. Beim Erkalten verschwinden die Oktaëder und das ganze erstarrt zu einer dunkelgrünen, festen Masse eines nadelförmigen Körpers. Es ist nun nicht möglich, aus dieser Masse einen einheitlichen Körper zu isolieren, weil sich nicht entscheiden läßt, ob die zum Waschen benützten Flüssigkeiten den vorhandenen Körper verändern oder aus der Mutterlauge noch neue Körper ausscheiden. Beim Waschen mit absolutem Alkohol tritt der erstere Fall ein; und man erhält, je stärker man mit Alkohol wäscht, um so Pyridin- und Chlor-ärmere Körper. Dagegen verändert Benzol den Körper anscheinend nicht. Man erhält damit gut kristallisierte, nur wenig nach Pyridin riechende, scheinbar einheitliche, nadlige gelbgrüne Körper. Sie zeigen aber bei gleicher Darstellungs- und Waschmethode nicht dieselbe Zusammensetzung. Auch bei Steigerung des Eisessigs und Pyridins (stets in äquimolekularen Mengen) selbst bis zu einem Grade, daß nicht sofort Körper ausgefällt werden, sondern erst langsam auskristallisieren, erhält man Gemenge gelbgrüner, nadliger Verbindungen. Es seien hier die Resultate zweier extremer Versuchsbedingungen angegeben:

Lösung				Salz			
$FeCl_3$ aqu.	Eisessig	Pyr		Fe	Cl	Pyr	CH_3COO
1	5	5		1	0,96	1,45	2,31
1	35	35		1	0,32	0,95	2,30

Im allgemeinen fallen bei Steigerung von Pyridin und Eisessig die Werte für Pyridin und Chlor. Indessen sei hier im voraus bemerkt, dass allen diesen Körpern, auch den aus den an andern Ferrisalzen unter den angegebenen Bedingungen sich bildenden, ihrer Entstehung, ihrem Gesamthabitus und ihrem präparativ chemischen Verhalten nach ein pyridinhaltiges Kation mit vier Eisenatomen und sechs Essigsäureresten zugrunde liegt, dessen Pyridingehalt allerdings schwanken kann.

Es gelingt, aus diesem Ausgangsmaterial schwankender Zusammensetzung einen reinen Körper darzustellen, indem man zu seiner Lösung in Chloroform — diese Körper sind bemerkenswerter Weise in Chloroform löslich — Benzol hinzufügt. Dabei scheidet sich ein ebenfalls nadliger, aber etwas dunkler gelbbraungrün gefärbter Körper aus. Er zeigt das Verhältnis

$$Fe : Cl : Pyr : CH_3COO = 1 : 1 : 0{,}75 : 1{,}5.$$

Die einfachste hieraus ableitbare Formel für einen Körper mit dreiwertigem Eisen ist die folgende:

$$Fe_4Cl_4 \cdot Pyr_3 \cdot (CH_3COO)_6 (OH)_2 \text{ [1]}.$$

Es fragt sich nun, was in dieser Verbindung Kation und Anion ist. Dies läßt sich mit einfachen präparativen oder physiko-chemischen Methoden nicht entscheiden, da der

[1]) Die vier dreiwertigen Eisenatome beanspruchen zwölf einwertige negative Reste. Da nach der Analyse nur zehn vorhanden sind: sechs Essigsäurereste und vier Chlorwasserstoffsäurereste, so liegt ein basisches Salz vor. Die zwei noch unbesetzten Stellen können also nur durch zwei Hydroxylgruppen oder ein Sauerstoffatom ausgefüllt werden. In vorliegendem Fall führen die absoluten Prozentzahlen der Analyse zur Annahme von zwei Hydroxylgruppen.

Körper in wässriger Lösung rasch weitgehende Zersetzung erleidet.

Aber man erhält aus dem obigen Körper bei längerer Digestion mit absolutem Alkohol in mäßiger Wärme ein in braunen Oktaëdern kristallisierendes Salz, dessen Analyse ebenfalls die Verhältnisse ergibt

$$Fe : Cl : Pyr : CH_3COO = 1 : 1 : 0{,}75 : 1{,}5.$$

Zieht man die absoluten Prozentzahlen der Analysenwerte inbetracht, die in diesem Fall höher sind als die obigen, so kommt man für diesen Körper auf die einfachste Formel

$$Fe_4\ Cl_4\ Pyr_3\ (CH_3COO)_6O.$$

Er ist also aus dem ersten durch Austritt von einem Molekül Wasser aus den beiden Hydroxylgruppen entstanden.

Ebenso gelangt man vom Ferribromid ausgehend auf demselben Weg zu einem in dunkel granatroten Oktaëdern kristallisierenden Körper, welcher eine dem oktaëdrischen Chlorid ganz analoge Zusammensetzung aufweist, aber anstatt vier Chloratome vier Bromatome enthält. Seine Zusammensetzung ist also

$$Fe_4\ Br_4\ Pyr_3\ (CH_3COO)_6O.$$

Wie man sieht, treten in diesem Körper stets sechs Essigsäurereste auf. Ueberhaupt ist es, auch wenn man von andern Ferrisalzen (Acetat, Nitrat) ausgeht, nicht gelungen, Körper mit vier Eisenatomen im Molekül darzustellen, die gleichzeitig weniger als sechs Essigsäurereste enthalten. Auch die von Weinland und Gußmann dargestellten Salze einer Acetatopyridinferribase enthalten auf vier Eisenatome stets sechs Essigsäurereste. Hieraus ist der Schluß wohl berechtigt, daß in diesen Kationen auf vier Eisenatome sechs Essigsäurereste zu rechnen sind.

Daß die vier Halogenatome sämtlich ionogen gebunden sind, also zum Anion gehören, folgt schon

daraus, daß die Rohprodukte, die man erhält von Ferrichlorid, -Bromid, -Nitrat und -Acetat ausgehend, sämtlich dieselbe Farbe — gelbgrün bis gelbbraungrün — aufweisen, also keine Kationen mit verschiedenen negativen Resten enthalten können, da erfahrungsgemäß durch den Eintritt jedes neuen negativen Restes ins Kation eine neue Farbe zustande kommt.

Außerdem ist es möglich, aus dem an erster Stelle angeführten Chlorid durch Umsetzung seiner Lösung in Pyridin mit konzentrierter wässriger Jodkaliumlösung ein gelbgrünes Jodid darzustellen, das allerdings auf vier Eisenatome etwas mehr als drei Pyridinmoleküle enthält, aber völlig chlorfrei ist.

Endlich kann man vom gelbbraunen Rohacetat aus mit dem Verhältnis

$$Fe : Pyr = 4 : 3$$

in Chloroformlösung mit alkoholischer Lithiumchloridlösung ein gelbbraungrünes Chlorid erhalten, das in seiner Zusammensetzung dem ersten Chlorid sehr nahe steht, vor allem aber das Verhältnis

$$Fe : Pyr = 4 : 3$$

aufweist.

Nach diesen Ausführungen wären also zum Anion zu rechnen sämtliche anorganischen Säurereste der Verbindungen und an Essigsäureresten was über sechs hinausgeht.

Die Zugehörigkeit der Pyridinmoleküle zum Kern folgt aus dem Verhalten der Verbindungen bei sämtlichen Umsetzungen.

Die im erstgenannten Chlorid vorhandenen beiden Hydroxylgruppen sind als Hydroxogruppen im Sinne Werners anzusehen. Da sie Wasser abspalten können, darf man sie nicht als am Zusammenhalt der Eisen-

atome des Kations beteiligt ansehen, was bei Hydroxylgruppen, die Werner als Olgruppen bezeichnet, der Fall wäre.

Nach alledem ist es wohl berechtigt, beim ersten Chlorid ein Kation bestehend aus vier Eisenatomen, drei Pyridinmolekülen, sechs Essigsäureresten und zwei Hydroxylgruppen anzunehmen, während die vier Chloratome das Anion bilden:

$$\left[Fe_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 3\ Pyr\\ (OH)_2\end{matrix}\right] Cl_4$$

Das braune oktaëdrische Chlorid unterscheidet sich davon nur insofern, als es an Stelle der beiden Hydroxylgruppen ein Sauerstoffatom enthält:

$$\left[Fe_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 3\ Pyr\\ O\end{matrix}\right] Cl_4.$$

Ganz analog ist die Formel des oktaëdrischen, granatroten Bromids

$$\left[Fe_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 3\ Pyr\\ O\end{matrix}\right] Br_4.$$

Es ist allerdings möglich, das erste Chlorid mit zwei Hydroxylgruppen im Kation auch als Doppelverbindung von zwei Kationen mit je zwei Eisenatomen zu formulieren, wobei das eine zwei Moleküle Pyridin, das andere eines enthält:

$$\left[Fe_2 \begin{matrix}(CH_3COO)_3\\ 2\ Pyr\\ OH\end{matrix}\right] Cl_2 + \left[Fe_2 \begin{matrix}(CH_3COO)_3\\ 1\ Pyr\\ OH\end{matrix}\right] Cl_2,$$

also ebenso wie in der Abhandlung von Weinland und Gußman (s. oben S. 13). Dagegen spricht einmal der Umstand, daß alle erhaltenen Körper sich unter der Annahme eines Kations mit vier Eisenatomen einfacher

formulieren lassen. Außerdem spricht dagegen die Zusammensetzung des oben genannten gut kristallisierten, oktaëdrischen Chlorids und Bromids, welche gleichfalls drei Pyridinmoleküle auf vier Eisenatome enthalten. Denn der Zerfall eines mit Hilfe von Oxosauerstoff aufgebauten Kations durch Hydratation dieses Sauerstoffs in zwei Kationen ist bis jetzt noch nicht beobachtet.

Es ist nun möglich, von der Konstitution dieser Chloride Schlüsse auf diejenige der Körper, aus denen das Ausgangsmaterial (s. o. S. 15) besteht, zu ziehen. Es liegt ihnen wohl gleichfalls ein Kation von vier Eisenatomen und sechs Essigsäureresten zugrunde, das aber nicht drei, sondern vier, fünf und sechs Pyridinmoleküle enthält. Der aus der Lösung

$$Fe\,Cl_3\,.\,aqu.\,:\,Eisessig\,:\,Pyr\;=\;1\,:\,35\,:\,35$$

erhaltene Körper mit dem Analysenbefund

$$Fe\,:\,Cl\,:\,Pyr\,:\,CH_3COO\;=\;4\,:\,1.28\,:\,3.8\,:\,9.2$$

ist hiernach ein Chloridacetat eines Kations mit vier Pyridinmolekülen. Der Körper erscheint als eine Verbindung oder ein Gemenge von

$$3\left[Fe_4^{\,(CH_3COO)_6\;4\,Pyr\;(OH)_2}\right](CH_3COO)_3Cl \;+\; 1\left[Fe_4^{\,(CH_3COO)_6\;4\,Pyr\;(OH)_2}\right](CH_3COO)_2Cl_2$$

Der andere oben angeführte Körper aus der Lösung

$$Fe\,Cl_3\,.\,aqu.\,:\,Eisessig\,:\,Pyr\;=\;1\,:\,5\,:\,5$$

hatte bei der Analyse ergeben

$$Fe\,:\,Cl\,:\,Pyr\,:\,CH_3COO\;=\;4\,:\,3{,}84\,:\,5{,}80\,:\,9{,}24.$$

Ihm kommt hiernach ein Kation mit sechs Pyridinmolekülen zu. Im Anion befinden sich vier Chloratome und zwei Essigsäurereste. Außerdem tritt noch ein Molekül Essigsäure hinzu, wodurch das ganze als saures Acetat erscheint (wie etwa das saure Kaliumacetat

$$CH_3COOK\,.\,CH_3COOH):$$

$$[Fe_4^{(CH_3COO)_6}_{6\ Pyr}]\ (CH_3COO)_2\ Cl_4 . CH_3COOH + 4H_2O.$$

Wie ersichtlich, enthält der zuletzt angeführte Körper sechs Moleküle Pyridin und vier Chloratome, während der erstere nur vier Pyridinmoleküle und 1,25 Chloratome aufweist. Durch eine Reihe dazwischen liegender Versuche ließ sich nun nachweisen, daß mit steigendem Pyridin- und Eisessig-Gehalt der Lösung die Werte für Pyridin und Chlor sinken (allerdings nicht ganz regelmäßig) bis zu denen des ersten Körpers. Die entsprechenden Körper stellen also Gemenge von Chloridacetaten der oben angeführten Kationen mit 4—6 Pyridinmolekülen dar. Einheitliche Individuen mit vier bezw. fünf Pyridinmolekülen im Kern konnten aber hier nicht isoliert werden. Doch hat es ziemlich viel Wahrscheinlichkeit für sich, daß sie hier vorliegen, da Nitrate und Jodide mit solchen Kationen dargestellt werden konnten (s. u. S. 26 und 29).

Eigenschaften der Chloride und Chloridacetate der pyridinhaltigen Hexacetato-tetraferri-Basen.

Die Salze dieser Reihen zeigen durchgehend gute Kristallisationskraft. Diejenigen mit mehr als drei Pyridinmolekülen im Kation sind gelbgrün und zwar um so heller, je mehr Pyridin sie enthalten. Dieser Farbenton zeigt einen leichten Einschlag von braun beim nadligen Tetrachlorid der Hexacetato-tripyridin-tetraferri-Base. Das oktaëdrische Tetrachlorid dieser Base zeigt infolge von Anhydrisierung der beiden Hydroxylgruppen braunrote Farbe.

Die wässrigen Lösungen aller dieser Salze sind rotbraun und enthalten das komplexe Kation nicht mehr in ursprünglicher Zusammensetzung. Nach längerem Stehen tritt vollständige Zersetzung ein unter Gelatinieren der Lösung.

Aethylalkohol löst die Salze mit rotbrauner Farbe.

Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung bildet sich aus allen Salzen das oktaëdrische Tetrachlorid.

Ebenso sind die Salze in Aceton löslich mit rotbrauner Farbe.

Auch in Chloroform sind diese Körper wie schon o. S. 16 erwähnt löslich, das oktaëdrische Tetrachlorid weniger als die übrigen. Auch diese Lösungen sind im durchfallenden Licht rotbraun. Sie enthalten alle die Ionen des nadligen Tetrachlorids der Tripyridinbase. Die pyridinreicheren des Ausgangsmaterials jeglicher Zusammensetzung verlieren in der Chloroformlösung Pyridin. Aus diesen Lösungen kann man das nadlige Tetrachlorid erhalten indem man entweder mit Benzol fällt oder das Chloroform verdunsten läßt. Dabei kommt es vor, daß so dargestellt der Körper nicht völlig rein ist. Besonders sind die Werte für Chlor noch zu niedrig, die für Essigsäure zu hoch, der Körper enthält noch Chloridacetat. Wiederholtes Umfällen aus Chloroform mit Benzol liefert schließlich reines Tetrachlorid. Der Komplex des oktaëdrischen Tetrachlorids erfährt in Chloroform Hydratation und wird damit zu demjenigen des nadligen Tetrachlorids:

$$\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\3\ Pyr\\O\end{matrix}\right]Cl_4 + H_2O = \left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\3\ Pyr\\(OH)_2\end{matrix}\right]Cl_4.$$

Diese Tendenz zur Wasseraufnahme in Chloroformlösung ist so groß, daß sie auch in entwässertem Chloroform erfolgt. Die geringen hierzu nötigen Wassermengen werden der Luft entnommen.

Pyridin löst sämtliche hierher gehörigen Körper mit tief dunkel braungrüner Farbe. Bemerkenswerter Weise erhält man aus der Pyridinlösung der Tetrachloride

mit drei Molekülen Pyridin im Kation Körper, welche nur wenig pyridinreicher sind. Sie enthalten auf vier Atome Eisen im besten Falle 3,5 Moleküle Pyridin.

Die Lösungen dieser Salze in Eisessig sind rot. Man erhält daraus rein rote Körper. Ihre Untersuchung hat ergeben, daß sie zwar noch pyridinhaltige Kationen mit vier Eisenatomen und sechs Essigsäureresten enthalten, daß aber ihr Anion aus einer komplexen Eisenchlorosäure besteht (s. hierüber weiter unten S. 34).

In Aether, Benzol und Ligroin sind alle diese Chloride und Chloridacetate unlöslich.

II. Ferribromid, Pyridin und Eisessig.

Aus Ferribromid, Eisessig und Pyridin erhält man ebenso wie beim Ferrichlorid gelbgrüne, nadlige Körper wechselnder Zusammensetzung. Ein Versuch

$$Fe\,Br_3 : Eisessig : Pyr = 1 : 10 : 10$$

ergab das Verhältnis

$$Fe : Br : Pyr : CH_3COO = 4 : 2{,}65 : 5{,}38 : 9{,}44;$$

ein solcher

$$Fe\,Br_3 : Eisessig : Pyr = 1 : 45 : 45$$

das Verhältnis

$$Fe : Br : Pyr : CH_3COO = 4 : 1{,}50 : 4{,}37 : 9{,}2.$$

Wie man sieht, erhält man auch hier Gemenge von Kationen mit 4—6 Pyridinmolekülen auf vier Eisenatome:

$$[Fe_4{}^{(CH_3COO)_6}_{4—6\ Pyr}].$$

Soweit besteht Uebereinstimmung zwischen den Chloriden und Bromiden. Aber aus der Lösung des Rohbromids in Chloroform fällt Benzol nicht das dem Tetrachlorid der Tripyridinbase entsprechende Tetrabromid.

Sondern man erhält auf diese Weise ein glänzendes, lebhaft gelbbraunes, nadliges Salz, welches die Verhältnisse zeigt

$$\begin{aligned} Fe : Br : Pyr : CH_3COO &= 1 : 0{,}63 : 0{,}94 : 1{,}88 \\ \times\ 4 \text{ (abgerundet)} &= 4 : 2{,}50 : 3{,}75 : 7{,}5 \\ \times\ 4 &= 16 : 10 : 15 : 30 \end{aligned}$$

Wie man sieht, ist der Pyridingehalt wesentlich höher, als eine Tripyridinbase verlangt, reicht aber auch nicht ganz für eine Tetrapyridinbase. Somit erscheint der Körper, da die Analysen verschiedener Darstellungen übereinstimmen, als eine Verbindung von drei Molekülen einer Base mit vier Pyridinmolekülen und einem Molekül einer Base mit drei Pyridinmolekülen im Kation:

$$3\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\4\ Pyr\\O\end{matrix}\right]\begin{matrix}Br_2\\(CH_3COO)_2\end{matrix} + 1\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\3\ Pyr\\O\end{matrix}\right]Br_4 + 12H_2O.$$

Dabei ist zu bemerken, daß die Anordnung der Essigsäurereste und Bromatome im Anion willkürlich ist.

Auffallend ist die Farbe des Körpers namentlich im Vergleich zum gelbgrünen Ausgangsmaterial. Ein solch starker Farbwechsel war ja auch aufgetreten beim Uebergang des gelbbraunen Dihydroxotetrachlorids in das braune oktaëdrische Tetrachlorid (S. 19). Er beruhte dort auf der Kernänderung durch Wasseraustritt aus zwei Hydroxylgruppen. Da Farbwechsel stets auf Kernänderung beruht und im vorliegenden Fall eine anderweitige Aenderung nicht möglich erscheint, kommt man auch zur Erklärung des vorliegenden Falls zur Annahme einer Anhydrisierung der Hydroxylgruppen. Es ist nicht möglich zu entscheiden, ob diese Anhydrisierung bei allen oder nur bei einem Teil der vorhandenen Hydroxylgruppen stattgefunden hat. Die angeführte Formel nimmt eine völlige Anhydrisierung an.

Aus diesem lebhaft gelbbraunen nadligen Bromid erhält man durch Digestion mit absolutem Alkohol das dem braunen oktaëdrischen Chlorid durchaus entsprechende dunkel granatrote, oktaëdrische Bromid, wie schon oben S. 20 erwähnt wurde. Es entspricht demnach der Formel

$$\left[Fe_4 \begin{matrix} (CH_3COO)_6 \\ 3\ Pyr \\ O \end{matrix}\right] Br_4.$$

Es löst sich im Gegensatz zum entsprechenden Tetrachlorid nur sehr wenig in Chloroform, weshalb bei ihm ein Uebergang in die hydratisierte Form nicht beobachtet wurde.

III. Jodide von Acetato-pyridin-ferribasen.

Um zu Jodiden dieser Acetato-pyridin-ferri-Basen zu gelangen, steht nicht der einfache Weg über das entsprechende Ferrisalz offen, da eine Verbindung FeJ_3 nicht existiert. Umwege führen aber doch zum Ziel. Will man mehr synthetisch verfahren, und dabei von einem pyridinfreien Ferrisalz ausgehen, so löst man Ferriacetat und Lithiumjodid in Eisessig [1]), und setzt Pyridin zu. Hiebei entstehen wie bei Chlorid und Bromid Rohjodide wechselnder Zusammensetzung (nadlige, gelbbraune Körper).

Lithium-Halogenide eignen sich besonders für derartige Umsetzungen, da sie neben großer Wasserlöslichkeit auch in organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Eisessig, Pyridin) löslich sind. Es wurde das von Weinland und Gußmann dargestellte Ferriacetat der Formel

$$\left[Fe_3 \begin{matrix} (CH_3COO)_6 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right] CH_3COO + H_2O$$ [2])

[1]) Die Lösung ist fast schwarz.

[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **42**, 3888. 1909.

in Eisessig mit Lithiumjodid zusammen unter Erwärmen gelöst in Mengenverhältnissen, daß auf ein Eisenatom 25 Moleküle Eisessig und 1,5 Moleküle Lithiumjodid kamen, und sodann die dem Eisessig äquivalente Menge Pyridin hinzugefügt. Nimmt man weniger Eisessig und Pyridin, so erhält man Gemenge eines oktaëdrischen, braunen Körpers mit nadelförmigen, denen sich außerdem ein farbloses, rhomboedrisches Lithiumsalz zugesellt.

Dem auf diese Weise dargestellten braungelben Rohjodid liegen zweifellos Jodidacetate einer Tetrapyridinbase zugrunde. Eine der Analysen zeigte folgende Verhältnisse:

$$Fe : J : Pyr : CH_3COO = 4 : 1{,}2 : 4{,}2 : 8{,}7.$$

Aus den Rohkörpern der Chloride und Bromide hatte die Fällung aus Chloroform mit Benzol zu einheitlichen Körpern geführt. Dies war bei den Jodiden nicht der Fall. Man erhält zwar sehr gut kristallisierte Körper: glänzende, braune Nadeln, teilweise radial angeordnet. Die Werte schwanken aber um das Verhältnis

$$Fe : J : Pyr : CH_3COO = 4 : 1{,}33 : 4 : 8{,}33$$

so, daß das Pyridin stets unter dem angegebenen Wert liegt. In der Hauptsache liegt ihnen der Körper

$$\left[Fe_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 4\,Pyr\\ O\\ OH\end{matrix}\right] J_2 CH_3COO + 2\left[Fe_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 4\,Pyr\\ O\end{matrix}\right] J(CH_3COO)_3$$

zugrunde, vermischt mit geringen Mengen eines Jodidacetates einer Tripyridinbase. Hier tritt der Oxosauerstoff, der beim oktaëdrischen Tetrachlorid der Tripyridinbase und bei zwei Bromiden beobachtet wurde (s. o. S. 19 und 24), wieder auf.

Es sei hier auf die interessante Tatsache aufmerksam gemacht, daß aus Lösungen des Tetrapyridinkations bei Gegenwart von Chlor im Anion durch Benzol ein Chlorid des neuen Tripyridinkations gefällt

wird, während Brom und insbesondere Jod im Anion unter diesen Umständen vorwiegend Salze des Tetrapyridinkations geben. Dies ist wohl so zu erklären, daß das Tetrapyridinkation in der Chloroformlösung allmählich ein Molekül Pyridin verliert, so daß gleichzeitig beide Kationen vorhanden sind, im Anfang allerdings nur wenig vom Tripyridinkation. Fügt man Benzol hinzu, so ist es bei verschiedenen Anionen eine Frage der Schwerlöslichkeit, welches der beiden Kationen vorzugsweise oder allein sich als Salz abscheidet. In Chloroform ist also das Tetrachlorid der Tripyridinbase schwerer löslich als dasjenige der Tetrapyridinbase.

Die Digestion mit absolutem Alkohol hatte bei Chlorid und Bromid zu Körpern einer Tripyridinbase mit Halogenatomen im Anion geführt. Im Gegensatz hierzu erhält man bei derselben Behandlung des Rohjodids ein Salz der Tetrapyridinbase und außerdem nicht ein normales Jodid mit vier Jodatomen im Anion, sondern ein rotes, ebenfalls oktaëdrisches Perjodidacetat folgender Zusammensetzung

$$\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 4\ Pyr\\ O\end{matrix}\right] \begin{matrix}J_2 \cdot J_2\\ (CH_3COO)_2.\end{matrix}$$

Die absoluten Prozentzahlen der Analyse, ebenso die Farbe des Körpers sprechen für einen Oxosauerstoff im Kation nicht für zwei Hydroxylgruppen. Die Schwerlöslichkeit des Körper besonders in Wasser ließ vermuten, daß kein gewöhnliches Jodid vorliegt. Der endgültige Beweis dafür, daß es sich im vorliegenden Fall um ein Perjodid handelt, wurde in der Weise geführt, daß das Salz mit reiner Natronlauge gekocht und das Filtrat vom Ferrihydroxyd mit Salzsäure angesäuert wurde. Hierbei wurden erhebliche Mengen Jod frei.

Außer auf dem beschriebenen Wege gelangt man zu einem Jodid einer Pyridin-acetato-ferri-Base auf folgende

Weise (vergl. o. S. 18): man löst das nadlige Tetrachlorid der Tripyridinbase in Pyridin und gießt diese Lösung in eine konzentrierte wässrige Jodkaliumlösung ein. Dabei scheidet sich ein grünes, nadliges Salz aus, das jedoch beim Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum braun wird. In diesem Zustand analysiert zeigt es die Verhältnisse

$$Fe : J : Pyr : CH_3COO = 4 : 1{,}21 : 3{,}36 : 6{,}9$$
$$\text{oder abgerundet } \times 4 = 16 : 5 : 14 : 27$$

Dies entspricht einer Verbindung von zwei Molekülen Jodidacetat einer Tripyridinbase mit einem Molekül Jodidacetat und einem Molekül Dijodid einer Tetrapyridinbase. Demnach wäre die Formel

$$2\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\3\ Pyr\\O_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}J\\CH_3COO\end{matrix} + \left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\4\ Pyr\\O_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}J\\CH_3COO\end{matrix}$$
$$+ \left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\4\ Pyr\\O_2\end{matrix}\right]J_2.$$

Bei dieser Formulierung ist die Verteilung der negativen Reste im Anion eine willkürliche. Der ursprüngliche, grüne Körper stellt wohl eine hydratisierte Form dieses Körpers dar, die aber sehr leicht schon beim Trocknen Anhydrisierung unter Braunfärbung erleidet.

Die obige Formel entspricht wohl den übereinstimmenden Analysen zweier Darstellungen des Körpers. Indessen ist es doch fraglich, ob hier ein Individuum vorliegt und nicht vielmehr ein Gemenge, das unter gleichen Darstellungsbedingungen gleiche Zusammensetzung zeigen kann. Aber auch in diesem letzteren Fall kann es sich doch nur um Jodidacetate von pyridinhaltigen Hexacetato-tetraferri-Basen handeln, die aus dem genannten Chlorid durch vollständigen Ersatz des Chlors hervorgegangen sind.

Außer den bisher angeführten Jodiden bezw. Perjodiden wurden noch zwei Perjodide isoliert, welche ebenfalls pyri-

dinhaltige Kationen mit vier Eisenatomen und sechs Essigsäureresten besitzen und ferner ein Jodid, dem wahrscheinlich ein pyridinhaltiges Kation mit drei Eisenatomen zugrunde liegt. Ihre Besprechung s. u. S. 33 und 34 und S. 31.

IV. Ferrinitrat, Pyridin und Eisessig.

Eine Lösung von einem Molekül Ferrinitrat in fünf Molekülen Eisessig ergibt mit fünf Molekülen Pyridin versetzt ein grünes Nitratacetat mit dem Verhältnis

$$Fe : NO_3 : Pyr : CH_3COO : 4 : 4 : 6 : 9.$$

Demnach liegt hier ein Nitratacetat vor, welches dem o. S. 20 beschriebenen sauren Chloridacetat mit sechs Pyridinmolekülen im Kation vollkommen analog zusammengesetzt ist. Es kommt ihm demnach die Formel zu.

$$\left[Fe_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 6\ Pyr\end{matrix}\right] \begin{matrix}(NO_3)_4 \cdot CH_3COOH\\ (CH_3COO)_2 + 4H_2O.\end{matrix}$$

Es ist aber zu bemerken, daß das in der angegebenen Weise dargestellte Nitrat-Acetat nicht immer in derselben Zusammensetzung erhalten wird. Es löst sich leicht in Chloroform, Pyridin und warmem Alkohol.

Aus seiner Lösung in Chloroform erhält man unter im experimentellen Teil näher zu erläuternden Bedingungen Nitratacetate mit 5, 4,5 und 4 Pyridinmolekülen im Kation. Alle enthalten im Anion drei Salpetersäurereste und außerdem Essigsäurereste. Ihre Formeln sind folgende:

$$\left[Fe_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 5\ Pyr\\ OH\end{matrix}\right] \begin{matrix}(NO_3)_3\\ (CH_3COO)_2\end{matrix} + 3\ H_2O,$$

$$\left[Fe_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 4\ Pyr\\ (OH)_2\end{matrix}\right] \begin{matrix}(NO_3)_3\\ CH_3COO\end{matrix} + \left[Fe_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 5\ Pyr\\ OH\end{matrix}\right] \begin{matrix}(NO_3)_3\\ (CH_3COO)_2\end{matrix}$$
$$+ 16\ H_2O,$$

$$\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\4\ Pyr\\OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}(NO_3)_3\\CH_3COO)_2\end{matrix} + 2\ H_2O.$$

Das Nitrat mit sechs Molekülen Pyridin im Kation verliert in heißer, alkoholischer Lösung Pyridin. Beim Erkalten kristallisieren Nitrate mit nur 3,5 Molekülen Pyridin im Kation aus, deren Zusammensetzung im Anion aber je nach derjenigen des Ausgangsmaterials verschieden ausfällt.

V. Ferriacetat, Pyridin und Eisessig.

Aus Ferriacetat, Eisessig und Pyridin (auf ein Atom Eisen je fünf Moleküle Eisessig und Pyridin) erhält man ein gelbbraunes Acetat eines Kations mit drei Pyridinmolekülen auf vier Eisenatome:

$$\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\3\ Pyr\\OH\end{matrix}\right](CH_3COO)_5.$$

Nach dem angegegebenen Verfahren erhält man auch hier das obige Acetat nicht immer in reiner Form.

Es ist zu bemerken, daß Weinland und Gußmann[1]) durch Einwirkung von Pyridin allein auf Ferriacetat einen Körper dieser Art dargestellt haben, der aber vier Pyridinmoleküle auf vier Eisenatome enthält. Außerdem enthält er im Anion nur vier Essigsäurereste:

$$\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\4\ Pyr\\(OH)_2\end{matrix}\right](CH_3COO)_4\ ^2)$$

Daß man von dem erstgenannten Acetat mittelst Lithiumchlorid zu dem nadligen Tetrachlorid der Tripyridinbase, wenn auch nicht in ganz reiner Form, gelangen kann, wurde schon o. S. 18 erwähnt.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **43**, 2148. 1910.

[2]) Vergl. hierüber weiter unten S. 37.

Bei den bisher erwähnten Salzen war es gelungen, durch Versetzen ihrer Lösung in Chloroform mit Benzol zu meist reinen Körpern zu gelangen, die sich im Kation vom Ausgangsmaterial nur in Beziehung auf den Pyridingehalt unterschieden. Beim Versuch, dieses Verfahren auf das erstgenannte Acetat anzuwenden, ergab sich die unerwartete Tatsache, daß der ausgefällte Körper ein vollständig neues Kation aufwies. Schon seine Farbe, ein helles Kupferrot, aus der das Grün und Braun vollständig verschwunden war, deutete auf eine wesentliche Kernänderung hin. Die Analyse desselben ergab die Verhältnisse

$$Fe : Pyr : CH_3COO = 1 : 0{,}33 : 2{,}33,$$

die mit drei multipliziert auf die einfachste Weise zu ganzen Zahlen führen. Nachdem ein hieraus dargestelltes Jodid für Eisen und Pyridin dasselbe Verhältnis ergeben hatte, war es sehr wahrscheinlich, daß es sich hier um ein Kation mit drei Eisenatomen und einem Pyridinmolekül handelt. Die Anzahl der zu diesem Kation gehörenden Essigsäurereste liess sich nicht mit Sicherheit feststellen. Es können aber nach dem Analysenergebnis des Jodids, das auf drei Eisenatome nur 5,5 Essigsäurereste enthält, keinesfalls mehr als fünf sein. Diese Körper sind daher im Folgenden mit einer gewissen Unsicherheit in Beziehung auf die Zahl der Essigsäurereste im Kation als Salze einer Pentacetata-monopyridin-triferri-Base formuliert. Das kupferrote Acetat ist hiernach das Biacetat dieser Base:

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ 1\ Pyr\\ (OH)_2\end{matrix}\right] (CH_3COO)_2 + 1\ H_2O.$$

Das Jodid ist dann als Doppelverbindung von je einem Molekül, Jodid und Jodidacetat der Base zu formulieren:

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ 1\ Pyr\\ (OH)_3\end{matrix}\right] J + \left[Fe_3 \begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ 1\ Pyr\\ (OH)_2\end{matrix}\right] \begin{matrix}J\\ CH_3COO\end{matrix} + 8\ H_2O\ .$$

VI. Salze pyridinhaltiger Hexacetato-tetraferri-Basen mit komplexen, eisenhaltigen Anionen.

Wie o. S. 14 erwähnt wurde, kristallisiert aus Lösungen von Ferrichlorid (ein Molekül) in Eisessig (mindestens 15 Moleküle) auf Zusatz von wenig Pyridin (zwei Moleküle) nach längerem Stehen ein granatroter, säulenförmiger Körper aus. Charakteristisch für ihn ist, daß er von der Mutterlauge befreit nur kurze Zeit beständig ist. Er wird rasch feucht und mißfarbig und nimmt schließlich eine braungrüne Farbe an. Die Analyse der Zerfallsprodukte ergibt, daß er dabei im wesentlichen Essigsäure und Chlorwasserstoff verliert.

Der granatrote Körper unterscheidet sich von den übrigen aus Ferrichlorid, Eisessig und Pyridin erhaltenen gelbgrünen und braunen Salzen außer durch seine Farbe durch einen viel höheren Chlorgehalt. Beide Momente ließen es als möglich erscheinen, daß er ein komplexes, chlor- und eisenhaltiges Anion enthält, wie es z. B. dem granatroten Eisenchlorid-ammoniumchlorid-doppelsalz der Formel:

$$FeCl_3 \cdot 2\,NH_4Cl \,.\, H_2O$$

zugrunde liegt:

$$(NH_4)_2 \left[Fe \begin{matrix} Cl_5 \\ H_2O \end{matrix}\right]$$ (vergl. o. S. 10).

Dazu kam, daß die Verhältnisse, welche die Analyse ergab:

z. B. $Fe : Cl : Pyr : CH_3COO = 1 : 1{,}74 : 0{,}84 : 1{,}48$

nicht mit einem Körper in Einklang zu bringen waren, der das gesamte Eisen im Kation enthielt. Es wurde daher versucht, das diesem Salz zugrunde liegende Kation an ein anderes Anion zu binden und so seine Zusammensetzung zu ermitteln. Dies gelang durch Behandeln des Salzes mit konzentrierter wässriger Jodkaliumlösung. Bemerkenswerter Weise bildete sich dabei statt des erwarteten Iodides rasch ein in Wasser ziemlich schwer lösliches Perjodidacetat, dem schon

seiner gelbbraunen Farbe nach wieder einer der obigen Kerne mit vier Eisenatomen im Kation zugrunde liegen konnte. Dies wurde durch die Analyse bestätigt, insofern diese zu einem Kation mit vier Eisenatomen, fünf Pyridinmolekülen und sechs Essigsäureresten führt, während im Anion sechs Jodatome, darunter drei als Perjodid-Jod, und zwei Essigsäurereste sich befinden:

$$\left[Fe_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 5\ Pyr\\ OH\end{matrix}\right] \begin{matrix}J_3 \cdot J_3\\ (CH_3COO)_2.\end{matrix}$$

Das Kation dieses Perjodidacetats muß in dem granatroten Körper ebenfalls vorhanden gewesen sein. Man muß daher seine oben angeführten Verhältniszahlen so multiplizieren, daß das Pyridin zu fünf wird. Dies wird erreicht durch Multiplikationen mit sechs. Man erhält dann

$$Fe : Cl : Pyr : CH_3COO = 6 : 10{,}44 : 5{,}04 : 8{,}88$$

oder abgerundet $= 6 : 10 : 5 : 9$

Hiernach müssen sich zwei Eisenatome im Anion befinden. Im übrigen ist die Anordnung der negativen Reste im Anion einigermaßen willkürlich. Da das Anion $\left[Fe^{Cl_5}_{H_2O}\right]$ auch anderweitig vorkommt (s. o. S. 10) und da sich bei seiner Annahme das Anion des granatroten Salzes am einfachsten gestaltet, ist es wohl erlaubt, dasselbe dem Salze zuzuschreiben. Es tritt darin zweimal auf. Außerdem befinden sich im Anion zwei Essigsäurereste und ein ganzes Essigsäuremolekül. Das Salz ist also sauer:

$$\left[Fe_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 5\ Pyr\end{matrix}\right] \begin{matrix}(CH_3COO)_2 \cdot CH_3COOH\\ \left[Fe^{Cl_5}_{H_2O}\right]_2\end{matrix} + 12\ H_2O.$$

Die leichte Zersetzlichkeit des Salzes auch in trocknem Zustand erklärt sich damit, daß dieses an negativen Resten reiche Anion nur bei Gegenwart von konzentrierter Essigsäure beständig ist.

Ebenso ist es dieses stark saure Anion, dessen dreiwertiges Eisen aus der wässrigen Jodkaliumlösung Jod

frei macht und dadurch die Bildung des obigen Perjodids veranlaßt.

Beachtenswert ist, daß dieser Körper sehr leicht wasserlöslich ist.

Ferner ist o. S. 23 angeführt, daß aus den roten Lösungen der gelbbraun-grünen und braunen Tetrachloride in Eisessig rote pyridinhaltige Körper erhalten werden. Entweder löst man die Chloride in heißem Eisessig und läßt die Körper durch Abkühlen der Lösung auskristallisieren oder fällt man sie aus diesen Lösungen mittelst Benzol.

Vom braunen oktaëdrischen Chlorid aus gelangt man auf diesen beiden Wegen zu Körpern, die im Kation völlig übereinstimmen, sich aber doch im Anion bezüglich des Chlor- und Essigsäuregehaltes merklich unterscheiden. Der mit Benzol gefällte enthält außerdem frisch dargestellt Kristallbenzol. Zur Ermittlung der Zusammensetzung des Kations wurden die Körper wie oben mit konc. wässriger Jodkaliumlösung behandelt. Beide lieferten Perjodide mit dem Verhältnis

$$Fe : Pyr = 1 : 1.$$

Genauer untersucht wurde nur dasjenige, welches aus dem aus Eisessig auskristallisierten Körper erhalten wurde. Es zeigte die Verhältnisse

$$Fe : Pyr : CH_3COO : Gesamt\text{-}J : Perjodid\text{-}Jod = 4 : 4 : 8{,}5 : 4 : 2{,}5$$

Hieraus geht hervor, daß hier das wiederholt beobachtete Kation mit vier Eisenatomen, vier Pyridinmolekülen und sechs Essigsäureresten vorliegt. Im Anion befinden sich Essigsäurereste, Jod und Perjodid-Jod in Verhältnissen, wie sie die folgende Formel wiedergibt:

$$\left[Fe_4^{\,(CH_3COO)_6}_{\,4\,Pyr}{}_{\,O}\right]J_2 \cdot J_4 + \left[Fe_4^{\,(CH_3COO)_6}_{\,4\,Pyr}{}_{\,O}\right]J \cdot J$$

Ob es sich hier um eine Verbindung oder um ein in seiner Zusammensetzung konstantes Gemenge von Perjodidace-

taten des angegebenen Kations handelt, läßt sich nicht entscheiden.

Dieses Kation liegt nun auch den roten Körpern zugrunde. Dabei führen die Analysenresultate zur Annahme zweier Hydroxylgruppen anstelle des Sauerstoffatoms.

Der mit Benzol gefällte Körper zeigte in einem Fall die Verhältnisse

$$Fe : Cl : Pyr : CH_3COO = 1:1{,}01:0{,}46:1{,}77,$$

der aus Eisessiglösung auskristallisierte die folgenden

$$Fe : Cl : Pyr : CH_3COO = 1:0{,}88:0{,}52:1{,}94$$

Da das Kation vier Pyridinmoleküle enthält, muß hier in beiden Fällen mit acht multipliziert werden. Dadurch werden die abgerundeten Verhältnisse für den erstgenannten Körper

$$Fe : Cl : Pyr : CH_3COO = 8:8:4:14,$$

für den zweiten

$$Fe : Cl : Pyr : CH_3COO = 8:7:4:15.$$

Die Anionen beider Körper enthalten demnach vier Eisenatome. Im übrigen ist auch hier die Anordnung der negativen Reste im Anion bis zu einem gewissen Grade willkürlich. Im ersten Falle ist es möglich, ein Anion, bestehend aus den vier gleichen, einbasischen, negativen Komplexen

$$[Fe\,{}^{Cl_2}_{(CH_3COO)_2}]$$

zu konstruieren. Der zweite Körper hat in seinem Anion diesen Komplex dreimal und außerdem den folgenden einbasischen

$$[Fe\,{}^{Cl}_{(CH_3COO)_3}].$$

Die Formeln der beiden roten Salze sind folgende

$$\left[Fe_4\,{}^{(CH_3COO)_6}_{4\ Pyr}{}^{}_{(OH)_2}\right]\left[Fe\,{}^{Cl_2}_{(CH_3COO)_2}\right]_4 + 4\,H_2O\,^{1})$$

(mit Benzol gefällt)

[1]) Diese Zusammensetzung zeigt das Salz, wenn es durch Erhitzen auf dem Wasserbad vom Krystallbenzol befreit ist.

$$\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\4\ Pyr\\(OH)_2\end{matrix}\right]\left[Fe\begin{matrix}Cl_2\\(CH_3COO)_2\end{matrix}\right]_3 + 4\ H_2O.$$
$$\left[Fe\begin{matrix}Cl\\(CH_3COO)_3\end{matrix}\right]$$

(aus der Eisessig-Lösung auskristallisiert)

Es ließe sich auch denken, daß das Anion ebenso wie das Kation die vier Eisenatome in einem Komplex enthält und daß hierzu auch die vier Wassermoleküle gehören, die weder auf dem Wasserbad noch im Vacuum über Schwefelsäure entweichen:

$$\left[Fe_4\begin{matrix}Cl_8\\CH_3COO)_8\\(H_2O)_4\end{matrix}\right]^{---} ; \quad \left[Fe_4\begin{matrix}Cl_7\\CH_3COO)_9\\(H_2O)_4\end{matrix}\right]^{---}.$$

Derartige Anionen sind allerdings beim Eisen nicht beobachtet.

Die Perjodidbildung bei der Einwirkung von Jodkalium auf die roten Körper ist auch hier dem Anion zuzuschreiben.

Auch diese beiden Körper haben insbesondere in noch nicht ganz trockenem Zustand die Tendenz, sich unter Grünfärbung zu verändern. Die trockenen Präparate sind ziemlich beständig.

VII. Beweis der Identität der von Weinland und Gussmann dargestellten Acetato-pyridin-ferri-Reihe mit der Hexacetato-tetrapyridin-tetraferri-Base.

Weinland und Gußmann hatten die von ihnen erhaltenen Acetato-pyridin-eisenkörper (wie o. S. 13 angeführt) formuliert als Salze eines Kations

$$\left[Fe_2\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\2\ Pyr\\OH\end{matrix}\right]^{-}$$

Man sieht ohne weiteres, daß den im vorhergehenden beschriebenen Salzen der Hexacetato-tetrapyridin-tetraferri-

Base ein Kation zugrunde liegt, das aus dem obigen durch Multiplikation mit zwei erhalten wird:

$$\left[Fe_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 4\ Pyr\\ (OH)_2\end{matrix}\right]^{=}.$$

Es war auch schon oben erwähnt worden, daß das Rhodanid und das Permanganat von Weinland und Gußmann sich einfacher mit diesem Kation formulieren lassen. Schon dies machte es wahrscheinlich, daß die beiden Reihen identisch sind.

Ein Beweis dafür ist aber wohl darin zu sehen, daß es gelingt, das Acetat von Weinland und Gußmann in das gelbgrüne, nadlige Tetrachlorid der Hexacetato-tripyridin-Base (s. o. S. 19) durch Lösen in Chloroform und Zusatz einer alkoholischen Lithiumchloridlösung überzuführen. Dieses Salz hatte ich aus Lösungen von Chloriden der Tetrapyridinbase in Chloroform durch Fällen mit Benzol erhalten.

Löst man ferner das von Weinland und Gußmann dargestellte Acetat in Chloroform und fällt mit Benzol, so erhält man wie aus dem Acetat mit vier Eisenatomen im Kation (s. o. S. 30) einen kupferroten Körper mit drei Eisenatomen im Kation (vergl. o. S. 31). Die beiden Reihen zeigten in den untersuchten Reaktionen vollständige Uebereinstimmung. Es ist daher kein Zweifel, daß auch den von Weinland und Gußmann dargestellten Salzen ein Kation mit vier Eisenatomen zugrunde liegt. Im Folgenden sind diese Körper als Salze der Hexacetato-tetrapyridin-tetraferri-Base formuliert:

$$\left[Fe_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 4\ Pyr\\ (OH)_2\end{matrix}\right](CH_3COO)_4;\ \begin{matrix}J_2\\ (CH_3COO)_2\end{matrix};\ \begin{matrix}(CNS)_3\\ CH_3COO\end{matrix} + 6\,H_2O;$$

$$\begin{matrix}Mn\,O_4\\ (CH_3COO)_2.\\ OH\end{matrix}$$

VIII. Zusammenstellung der in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Acetato-pyridin-ferri-kationen.

Verhältnis von Fe : Pyr	Kationen.			
4 : 6	$[Fe_4^{(CH_3COO)_6\ 6\ Pyr}]$ Hexacetato-hexapyridin-tetraferri-			
4 : 5	$[Fe_4^{(CH_3COO)_6\ 5\ Pyr\ 0\,u.\,1\,(OH)}]$ Hexacetato-penta-pyridin-(hydroxo)-tetraferri-			
4 : 4	$[Fe_4^{(CH_3COO)_6\ 4\ Pyr\ 1\,u.\,2\,(OH)}]$ Hexacetato-(di-)hydroxo-tetrapyridin-tetraferri-	$[Fe_4^{(CH_3COO)_6\ 4\ Pyr\ O}]$ Hexacetato-oxo-tetrapyridin-tetraferri-	$[Fe_4^{(CH_3COO)_6\ 4\ Pyr\ O\ OH}]$ Hexacetato-oxo-hydroxo-tetrapyridin-tetraferri-	$[Fe_4^{(CH_3COO)_6\ 4\ Pyr\ O_2}]$ Hexacetato-dioxo-tetrapyridin-tetraferri-
4 : 3	$[Fe_4^{(CH_3COO)_6\ 3\ Pyr\ 1\,u.\,2\,(OH)}]$ Hexacetato-(di-)hydroxo-tripyridin-tetraferri-	$[Fe_4^{(CH_3COO)_6\ 3\ Pyr\ O}]$ Hexacetato-oxo-tripyridin-tetraferri-	$[Fe_4^{(CH_3COO)_6\ 3\ Pyr\ O_2}]$ Hexacetato-dioxo-tripyridin-tetraferri-	
3 : 1	$[Fe_3^{(CH_3COO)_5\ 1\ Pyr\ 2\,u.\,3\,(OH)}]$ Pentacetato-tri-(di-)hydroxo-pyridin-triferri-			

Sämtliche bis jetzt erhaltenen Acetato-pyridin-ferri-Verbindungen sind mit einer Ausnahme[1]) durch die vorliegende Untersuchung in ihrer Konstitution geklärt. Die obige Tabelle enthält sämtliche in ihnen enthaltenen Kationen, die der Mehrzahl nach vier Eisenatome und sechs Essigsäurereste enthalten, aber in ihrem Gehalt an Pyridin, Hydroxylgruppen und Oxosauerstoffatomen ziemlich große Man-

[1]) Der von Weinland und Gussmann Ber. deutsch. chem. Ges. **43**, 2147. 1910 dargestellte Körper:

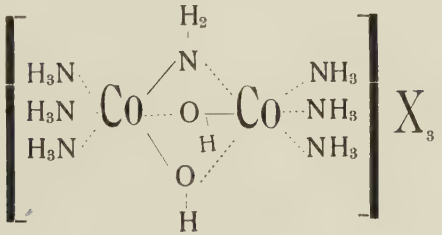
[Fe O (OH) $CH_3COO)_3$ Pyr.]

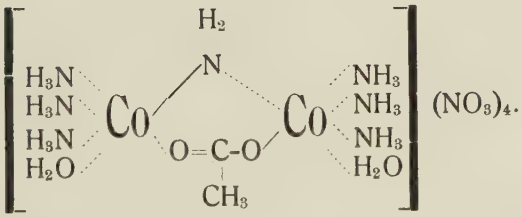
nigfaltigkeit zeigen. Nur ein Kern enthält drei Eisenatome, während die bis jetzt bekannten pyridinfreien Ferri-Acetate ausschließlich Kerne mit drei Eisenatomen aufweisen.

Weitere Resultate für dieses Gebiet dürften sich ergeben, wenn man anstatt wie bisher mit Eisessig mit wässriger Essigsäure arbeitet.

IX. Betrachtungen über den Bau der aufgefundenen komplexen Kationen.

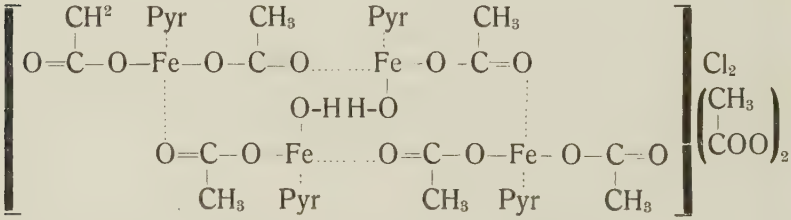
Nach den Untersuchungen von Werner[1]) sind die Metallatome in den mehrkernigen Metallammoniakverbindungen nie direkt mit einander verbunden, sondern durch Vermittlung von OH, NH_2, NO_2, SO_4, $OCOCH_3$ usw. Bei OH, NH_2, NO_2, $OCOCH_3$ geschieht dies durch Nebenvalenzen, bei SO_4 durch Hauptvalenzen. Es seien als Beispiele ein Salz der Hexammin-μ-amino-diol-dikobalti-Reihe und der Diaquo-hexammin-μ-amino-acetato-dikobalti-Reihe angeführt:



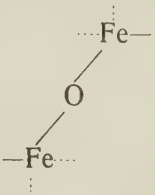


[1]) Ann. Chem. **375**, 1. 1910.

Ueberträgt man diese Vorstellungen auf die Acetato-pyridin-ferri-Komplexe, so sind es dort hauptsächlich die Acetatoreste, welche die Eisenatome verbinden. Allerdings liegen so einfache Verhältnisse wie bei den Kobaltammoniakverbindungen mit der stets auftretenden Koordinationszahl sechs nicht vor. Außerdem besteht vollkommene Willkür in der Verteilung der Essigsäurereste und Pyridinmoleküle auf die Eisenatome. Endlich existieren mehrere Möglichkeiten, die Eisenatome durch e i n e oder mehrere Nebenvalenzen zu verketten. Die folgende Formel des S. 20 beschriebenen C h l o r i d a c e t a t e s d e r H e x a c e t a t o - d i h y d r o x o - t e t r a p y r i d i n - t e t r a f e r r i - B a s e soll daher nur ein Bild davon geben, wie mehrere Eisenatome in einem solchen Kation durch Nebenvalenzen der Essigsäurereste verknüpft sein können:

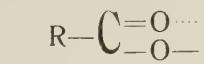


In dieser Formel sind die vier Pyridinmoleküle je e i n e m Eisenatom zugeteilt. Die Anordnung der Essigsäurereste und Hydroxylgruppen ist symmetrisch: es wechseln ab zwei Eisenatome, an die je zwei Essigsäurereste gebunden sind, mit zwei solchen, an denen je ein Essigsäurerest und eine Hydroxylgruppe haften. Wie man sieht, können die beiden Hydroxylgruppen leicht Wasser abspalten und den Oxokörper mit einer Sauerstoffbrücke zwischen zwei Eisenatomen bilden:



Aus dieser Eigenschaft der Hydroxylgruppen, in diesen Kationen Wasser abspalten zu können, geht hervor, daß sie nach A. Werners Definition Hydroxogruppen, nicht Ol-Gruppen sind.

Bei der vollkommenen Unsicherheit, die in Beziehung auf die Verteilung der im Kation befindlichen Moleküle und Atomgruppen auf die einzelnen Eisenatome besteht, erscheint es nicht erlaubt, aus dem vorhandenen Tatsachen-Material Schlüsse auf eine bestimmte Koordinationszahl des Eisens in diesen Verbindungen zu ziehen. Auch die von J. V. Dubsky zur Erklärung solcher Kationen aufgestellte Hypothese, daß die Sauerstoffatome der Carboxylgruppe eine Hauptvalenz und außerdem je nach Bedarf eine oder zwei Nebenvalenzen betätigen nach dem Schema



erscheint unbewiesen und trägt nichts zur Klärung der Verhältnisse bei.

Bei den Acetaten der Tetraferribasen (s. o. S. 30) war beobachtet worden, daß sie in Chloroformlösung auf Zusatz von Benzol in ein Acetat einer Pentacetato-dihydroxo--pyridin-triferri-Base übergehen. Dies stellt sich nach der obigen Konstitutionsformel als Ringverengerung dar, insofern hier eines der Eisenatome mit den daran gebundenen Gruppen austritt.

Besonders zu bemerken ist, daß Pyridin bei diesen Ferrikationen, wie es beim Ammoniak an den komplexen Kationen der Chromiacetate beobachtet wurde [1]), aus- und eintreten kann, ohne daß dabei, wie bei den Metallammoniakverbindungen, negative Reste in Mitleidenschaft gezogen werden.

[1]) Z. anorg. Chem. **75**, 293. 1912.

Experimenteller Teil.

I. Chloride und Chloridacetate pyridinhaltiger Hexacetato-tetraferri-Basen.

a) Rohchloride.

Man löst 1 Molekül Ferrichloridhexahydrat (54 g) oder Ferrichloridtrihydrat [1]) (44 g) in 5 Molekülen (60 g) gewöhnlichen Eisessigs unter Erwärmen auf und setzt 5 Moleküle Pyridin (80 g) zu. Es scheidet sich unter starker Erwärmung des Reaktionsgemisches sofort ein Gemenge von gelbgrünen Nadeln und rotbraunen Oktaëdern aus. Diese letzteren gehen bei längerem Stehen auch in Nadeln über. Dabei erstarrt das ganze zu einer dunkelgrünen festen Masse. Man befreit dieselbe durch Aufstreichen auf Ton nach Möglichkeit von anhängender Mutterlauge und trocknet über konzentrierter Schwefelsäure, die hauptsächlich Pyridin wegnimmt. Die so getrocknete Masse zerreibt man mit Benzol, filtriert auf der Nutsche ab und trocknet an freier Luft am besten bei einer Temperatur von etwa 50° C., zum Schluß im Vacuum über Schwefelsäure. Dieses Waschen mit Benzol wird solange wiederholt, bis das auf diese Weise erhaltene grüngelbe, lockere, nadlige Salz nach Möglichkeit den Geruch nach Pyridin verloren hat.

Genau ebenso werden sämtliche aus anderen Mengenverhältnissen zwischen Eisenchlorid, Pyridin und Eisessig dar-

[1]) Aus wasserfreiem Eisenchlorid erhält man die gelbgrünen Rohchloride gleichfalls und zwar, wenn man auf 1 Molekül Ferrichlorid mindestens 10 Moleküle Eisessig und Pyridin nimmt. Arbeitet man konzentrierter, so erhält man Gemenge von rotbraunen Oktaëdern und gelbgrünen Nadeln.

stellbaren Salze, sowie die Roh-Bromide, -Jodide, -Nitrate, -Acetate isoliert.

Um Aufklärung über die Zusammensetzung des Roh-chlorids zu erhalten, wurden folgende Versuchsreihen mit den angegebenen Resultaten durchgeführt:

Versuch			Analyse	
No.	$FeCl_3$ aqu : Eisessig : Pyr	Fe : Cl : Pyr : CH_3COO	Prozente Fe	Cl	Pyr	CH_3COO
1	1 : 5 : 5	4 : 3,84 : 5,8 : 9,24	gef. 15,62	9,52	32,02	38,15
			ber. 15,47	9,82	32,85	36,79
2	1 : 7,5 : 7,5	4 : 2,96 : 4,86 : 9,16	16,97	7,97	29,16	41,02
3	1 : 10 : 10	4 : 3,22 : 5,18 : 9,08	16,59	8,46	30,37	39,80
4	1 : 16,6 : 16,6	4 : 2,27 : 4,35 : 8,89	18,65	6,72	28,72	43,82
5	1 : 20 : 20	4 : 1,65 : 4,12 : 9,05	18,67	4,89	27,15	44,62
6	1 : 25 : 25	4 : 1,92 : 4,28 : 9,24	18,65	5,69	28,22	45,52
7	1 : 35 : 35	4 : 1,28 : 3,82 : 9,20	gef. 18,66	3,88	25,25	45,43
			ber. 18,52	3,67	26,21	42,81

Nach Erläuterungen des algemeinen Teils (vergl. S. 20 und 21) entspricht der aus Versuch Nr. 1 erhaltene Körper ungefähr der Formel

$$\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\6\ Pyr\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cl_4\cdot CH_3COOH\\(CH_3COO)_2\end{matrix} + 4\,H_2O \quad (1443{,}8)\,,$$

Der Körper aus Versuch Nr. 7 entspricht ungefähr der Formel

$$3\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\4\ Pyr\\(OH)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cl\\(CH_3COO)_3\end{matrix} + \left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\4\ Pyr\\(OH)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cl_2\\(CH_3COO)_2\end{matrix} + 16\,H_2O \quad (4825{,}4).$$

Eine Wiederholung dieser Versuchsreihe kann von den obigen abweichende Resultate ergeben.

Analysen.

Das Eisen wurde in diesen Salzen jodometrisch bestimmt. Da die Reaktion zwischen Ferrisalz und Jodwasserstoff bei Gegenwart des Jods nicht vollständig ist, destillierte ich das Jod in einem geeigneten Apparat [1]) ab, indem ich in das Destillationskölbchen zuerst die Substanz, dann 1 bis 2 g reinen Kalkspat in kleinen Stückchen, ferner 2 g Jodkalium und Siedesteine gab und hierauf 40—50 ccm Wasser und zuletzt 20 ccm konzentrierte Salzsäure (spez. Gew. 1,19) hinzufügte. Man destilliert dann soviel wie möglich von der Flüssigkeit heraus. Das mit Wasserdampf übergehende Jod wird in der mit Jodkaliumlösung beschickten, gekühlten Vorlage aufgefangen. Mann nimmt soviel Ferrisalz, daß man 15—20 ccm einer $\frac{n}{20}$-Natriumthiosulfatlösung braucht.

Die Bestimmung der Essigsäure wurde meistens in der von Weinland und Gußmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **42**, 3888. 1909 angegebenen Weise ausgeführt. Zuweilen wurde sie durch eine Verbrennung kontrolliert.

Diese Methode von Weinland und Gußmann, bei welcher die Ferriacetate durch eine abgemessene Menge Natronlauge zersetzt werden und in einem aliquoten Teil die nicht verbrauchte Lauge mit Salzsäure zurückgemessen wird (Phenophtalein als Indikator), lieferte jedoch zuweilen viel zu hohe Werte. Die Durchführung eines blinden Versuchs in mehreren Fällen ergab, daß die Kohlensäure der Luft als Ursache nicht in Betracht kam. Da andere Gründe nicht ersichtlich sind (Pyridin verhält sich Phenolphtalein gegenüber in keiner Konzentration als Base), bleibt wohl keine andere

[1]) Weinland, Anleitung für das Praktikum in der Massanalyse. 3. Aufl. 1911. S. 96.

Annahme übrig, als daß Ferrihydroxyd unter gewissen, nicht ermittelten Bedingungen Natriumhydroxyd aus der Lösung an sich reißt. Es wurde daher schließlich die Essigsäure durch Destillation nach dem Verfahren von E. Büttner[1]) bestimmt, wobei im Destillationsgefäß noch ein Thermometer angebracht wurde. Dasselbe gestattete, die Siedetemperatur der im Lauf der Destillation immer konzentrierter werdenden, schwefelsauren Lösung zu kontrollieren. Die Destillation wurde so durchgeführt, daß die Temperatur vor Ablauf einer Stunde nicht über 110° C. stieg. Bei dieser Temperatur ist das Uebergehen von Schwefelsäuredämpfen nicht zu befürchten. Andererseits wird hierbei die Konzentration der schwefelsauren Lösung so groß, daß die Essigsäure vollständig ausgetrieben ist, wie Versuche mit Körpern bekannter Zusamensetzung zeigten. Es wurde daher die Destillation unterbrochen, wenn nach Ablauf einer Stunde diese Temperatur erreicht war.

Beleganalysen.

0,4328 g Salz I, b (S. 47) : 12,82 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH = 34,97 % CH_3COO
ber. 35,75 % „ „

0,4226 g Salz I, c (S. 48) : 13,37 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH = 37,35 % CH_3COO
ber. 36,41 % CH_3COO

Im Folgenden sind die durch Destillation ausgeführten Essigsäurebestimmunggen mit einem Sternchen (*) bezeichnet.

Die Bestimmung des Pyridins erfolgt in der Weise, daß man die Substanz in den Rundkolben eines Ammoniakdestillationsapparates bringt, 100 g Wasser, Siedesteinchen und reine Natronlauge hinzufügt und etwa zwei Drittel des Kolbeninhalts in eine mit ca. 40 ccm Wasser beschickte Vorlage destilliert. Nach Beendigung der Destillation wird der Kühler mit etwas Wasser nachgewaschen, so daß das Gesamtvolumen 150—200 ccm beträgt. Man fügt 15—25

[1]) E. Büttner, Ueber grüne und violette komplexe Chromiacetate, Inaug. Diss. Tübingen 1912. S. 57 ff.

Tropfen Methylorangelösung (0,02 : 100) hinzu und titriert mit $\frac{n}{10}$-Salzsäure solange, bis die drei letzten einfallenden Tropfen an der Einfallstelle keine Zunahme der Rotfärbung mehr bewirken. Durch Titration des Pyridins eines reinen Pyridinsalzes[1]) mit der berechneten Menge $\frac{n}{10}$-Salzsäure kann man sich auf die Titration einüben. Die hierbei erreichbare Genauigkeit beträgt ca. 5 %, also bei den obigen Salzen, welche etwa 25 % Pyridin enthalten, ca. 1,25 %. Leider gibt es keine genauere Pyridinbestimmung. Denn bei einer Stickstoffbestimmung nach Dumas wird das Resultat nicht genauer, da die Körper bei ihrem Molekulargewicht nur 4—5 % Stickstoff enthalten und ein Fehler von 0,2 % im Stickstoff einen solchen von 1,12 % beim Pyridin ausmacht. Auch die Bestimmung des Pyridins als Chlorplatinat[2]) ergibt dieselbe Fehlergröße. Die angewandte Methode hat vor den beiden andern den Vorzug rascher Ausführbarkeit.

Das Chlor wurde in salpetersaurer Lösung nach Volhard titriert.

Es folgen hier die der obigen Versuchsreihe zugrunde liegenden analytischen Daten:

1) 0,2342 g Sbst: 13,10 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,6132 g Sbst: 16,46 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,5042 g Sbst: 20,43 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,3732 g Sbst: 12,06 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

2) 0,3068 g Sbst: 18,64 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4510 g Sbst: 10,14 cm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,4592 g Sbst: 16,94 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,3514 g Sbst: 12,21 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

3) 0,2358 g Sbst: 14,01 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4994 g Sbst: 11,92 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,4566 g Sbst: 17,54 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,3814 g Sbst: 12,86 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

---

[1]) Pyridinchlorostannat. $Sn Cl_6 H_2 . 2 C_5H_5N$, Z. anorg. Chem. **62**, 260. 1909.

[2]) Vergl. Weinland und Gussmann, Z. anorg. Chem. **67**, 178. 1910.

4) 0,4872 g Sbst: 32,54 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4246 g Sbst: 8,05 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,4046 g Sbst: 14,70 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,4100 g Sbst: 15,22 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

5) 0,2374 g Sbst: 15,87 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4170 g Sbst: 5,75 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,4280 g Sbst: 14,70 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,3820 g Sbst: 14,44 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

6) 0,1614 g Sbst: 10,78 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4186 g Sbst: 6,72 ccm $\frac{n}{10}$$AgNO_3$. — 0,4132 g Sbst: 14,76 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,3688 g Sbst: 14,22 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

7) 0,2596 g Sbst: 17,34 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,5460 g Sbst: 5,98 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,5924 g Sbst: 18,93 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,5174 g Sbst: 21,99 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

b) Hexacetato-tripyridin-dihydroxo-tetraferri-tetrachlorid.

Man löst das Rohchlorid (dargestellt wie I, a, 1 S. 42) in Chloroform und fügt Benzol hinzu. Es ist Umfällung aus der Lösung in Chloroform erforderlich, um ein Tetrachlorid zu bekommen. Einmalige Fällung ergibt leicht chlorärmere Körper. — Am leichtesten erhält man das Salz, indem man das oktaëdrische, braune Chlorid (Salz I, c) zu 5 % in Chloroform löst und die Lösung mit Benzol fällt. Sehr schöne, bis 1 cm lange, säulenförmige Kristalle bilden sich, wenn man diese Chloroformlösung an der Luft langsam verdunsten läßt (s. u. S. 50).

Das Salz bildet gelbgrüne Nadeln mit einem Stich ins Braune. Die übrigen Eigenschaften s. o. S. 21 f.

Analyse des aus Salz I, a, dargestellten Chlorides. 0,2494 g Sbst: 20,10 ccm $\frac{n}{20}$ — $Na_2S_2O_3$. — 0,4218 g Sbst: 16,03 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$.

0,5804 g Sbst: 17,70 ccm $\frac{n}{10}$-HCl . — 0,4212 Sbst: 13.26 ccm $\frac{n}{5}$-Na OH.

$$\left[Fe_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6 \\ 3\ Pyr \\ (OH)_2\end{matrix}\right] Cl_4 \quad (990{,}5)$$

Ber. Fe 22,56; Cl 14,32; Pyr 23,94: CH_3COO 35,75.
Gef. „ 22,51; „ 13,47; „ 24,11; „ 37,16.

Analysen des aus Salz I, c, dargestellten Chlorides s. u. S. 50f.

Darstellung des obigen Chlorides aus Rohacetat (s. u. S. 64).

Man löst das Rohacetat zu 20 % in Chloroform auf und versetzt diese Lösung mit dem doppelten Volumen einer gesättigten Lösung von Lithiumchlorid in absolutem Alkohol. Der sich abscheidende Körper wird auf der Nutsche von der Mutterlauge befreit, mit Aether gewaschen und aus seiner Lösung in Chloroform mit Benzol umgefällt.

Analyse

0,2010 g Sbst: 15,32 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$ = 21,30 % Fe. —

0,4550 g „ : 17,00 „ $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$ = 13,24 % Cl. —

0,4675 g „ : 14,11 „ $\frac{n}{10}$-HCl = 23,8 % Pyr. —

0,3055 g „ : 10,03 „ $\frac{n}{5}$-NaOH = 38,7 % CH_3COO.

Fe : Cl : Pyr : CH_3COO = 4 : 3,92 : 3,16 : 6,8.

Wie man sieht, stimmen die absoluten Prozentzahlen nicht ganz mit den berechneten Werten überein. Aber wie aus den angeführten Verhältniszahlen hervorgeht, liegt in der Hauptsache das obige Chlorid vor.

c) Hexacetato-tripyridin-oxo-tetraferri-tetrachlorid.

Dieser braune, oktaëdrische Körper bildet sich aus sämtlichen Rohchloriden und aus Salz I, b durch längeres Erwärmen mit absolutem Alkohol bei ca. 50° C. Man ersetzt

den verdampfen Alkohol solange, bis das mikroskopische Bild einheitlich ist und keine Nadeln mehr erkennen läßt.

Außerdem erhält man diesen Körper aus Ferrichloridhexahydrat, Pyridin und Eisessig im molekularen Verhältnis 1 : 2 : 2 (vergl. o. S. 14). Geht man von 27 g Eisenchlorid aus, so erhält man 14,5 g des Körpers.

In beiden Fällen wäscht man die Körper mit absolutem Alkohol und trocknet über konzentrierter Schwefelsäure

Der Körper bildet nach freundlicher Mitteilung von Herrn Privatdozent Dr. R. Lang, Assistent am geologisch-mineralogischen Insitut der Universität Tübingen, reguläre Oktaëder, teilweise in Kombination mit Würfeln. Weitere Eigenschaften sind schon oben beschrieben worden (S. 21 f.).

Analysen

1. Aus Rohchlorid.

0,2090 g Sbst : 17,27 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,6480 g Sbst : 26,59 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,4070 g Sbst : 0,3320 g $PtCl_6H_2$. $(C_5H_5N)_2$. 0,2930 g Sbst : 9,16 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

0,2040 g Sbst : 16,83 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4445 g Sbst : 18,46 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 1,0690 g Sbst : 16,08 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,3790 g Sbst : 12,04 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

2. Aus Körper b).

0,2215 g Sbst . 18,44 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4045 g Sbst : 16,36 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$.

3. Aus Ferrichlorid, Pyridin und Eisessig.

0,2856 g Sbst : 23,60 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4440 g Sbst : 18,12 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,4367 g Sbst : 12,84 ccm $\frac{n}{10}$-HCl.

0,2189 g Sbst : 0,2652 g CO_2 und 0,0695 g H_2O . — 0,1426 g Sbst : 5,60 ccm N (726 mm, 18 °).

$$\left[Fe_4^{\begin{smallmatrix}(CH_3COO)_6\\3\ Pyr\\O\end{smallmatrix}}\right] Cl_4 \quad (972{,}6).$$

Ber.	Fe 22,98;	Cl 14,58;	CH_3COO 36,41;	Pyr 24,38.
Gef. 1)	„ 23,08;	„ 14,55;	„ 36,9;	„ 22,7.
	„ 23,05;	„ 14,72;	„ 37,5;	„ 23,8.
2)	„ 23,31;	„ 14,36;	„ —	„ —
3)	„ 23,08;	„ 14,47;	„ —	„ 23,2.

Ber. N 4,32; C 33,31.
Gef. „ 4,40; „ 33,04.

Uebergang des Oxo-tetrachlorids (Salz I, c) in das Dihydroxo-tetrachlorid (Salz I, b.)

Löst man das oktaëdrische Chlorid in gewöhnlichem Chloroform und fügt Benzol hinzu, so erhält man das gelbbraungrüne Tetrachlorid der Tripyridinbase, das anstatt des Oxosauerstoffs 2 Hydroxylgruppen enthält. Das Wasser stammt aus dem Chloroform. In wasserfreiem Chloroform erfolgt dieser Uebergang in derselben Weise (vergl. o. S. 22).

Läßt man die Lösung in gewöhnlichem Chloroform an der Luft verdampfen, so erhält man ebenfalls Salz b.

Analysen.

Die Analysen I und II betreffen Salze, die aus gewöhnlichem Chloroform erhalten wurden, III ein solches aus wasserfreiem Chloroform, IV ein Salz, das beim Verdampfen des Chloroforms auskristallisierte.

I. 0,2138 g Sbst: 17,08 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4702 g Sbst: 18,03 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,4986 g Sbst: 14,10 cm $\frac{n}{10}$ HCl.

II. 0,2242 g Sbst: 17,83 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4396 g Sbst: 16,96 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,4220 g Sbst: 12,12 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,3148 g Sbst: 9,52 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

III. 0,4674 g Sbst: 37,85 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4160 g Sbst: 16,33 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,6276 g Sbst: 18,64 ccm $\frac{n}{10}$-HCl.— 0,4398 g Sbst: 13,35 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

IV. 0,2990 g Sbst: 24,05 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4114 g Sbst: 16,14 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,4896 g Sbst: 15,58 ccm $\frac{n}{10}$-HCl.

Ber.	Fe	22,56;	Cl.	14,32;	Pyr	23,94;	CH_3COO	35,75.
Gef. I.	„	22,31;	„	13,60;	„	22.35;	„	— .
II.	„	22,21;	„	13,68;	„	22,72;	„	35,70.
III.	„	22,61;	„	13,92;	„	23,48;	„	35,83.
IV.	„	22,46;	„	13,91;	„	25,15;	„	— .

Einwirkung von Pyridin auf die Salze I. a, b und c.

Man hätte erwarten können, daß Pyridin diese Salze in solche mit einem Kation gleichen Pyridingehaltes verwandelt hätte. Dies ist aber nicht der Fall. Die einheitlichen Salze b und c erhöhen dabei ihren Pyridingehalt nur unwesentlich. Das Kation von c wird hydratisiert. Die Salze I, a, 1 und 7 gehen in solche über, deren Pyridingehalt zwischen 4 und 5 Molekülen schwankt.

I. Salz b + Pyridin.

0,2960 g Sbst: 22,43 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$ = 21,16 % Fe

0,4024 g „ : 10,35 „ $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$ = 9,12 % Cl.

0,6242 g „ : 19,83 „ $\frac{n}{10}$-HCl = 25,1 % Pyr.

0,6742 g „ : 23,04 „ $\frac{n}{5}$-NaOH = 40,3 % CH_3COO.

Fe : Cl : Pyr : CH_3COO = 4 : 2,7 : 3,4 : 7,2.

II. Salz I, c + Pyridin.

0,2186 g Sbst: 17,60 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$ = 22,48 % Fe.

0,4106 g „ : 16,68 „ $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$ = 14,41 % Cl.

0,5248 g Sbst: 16,70 ccm $\frac{n}{10}$-HCl = 25,1 % Pyr.

0,4308 g „ : 12,87 „ $\frac{n}{5}$-NaOH = 35,3 % CH_3COO.

Fe : Cl : Pyr : CH_3COO = 4 : 4,0 : 3,2 : 6,0.

Dieser Körper stellt im wesentlichen Salz b vor.

III. Salz Ia, 1) + Pyridin.

0,3800 g Sbst: 26,40 ccm $\frac{n}{20}$$Na_2S_2O_3$ = 19,40 % Fe,

0,5614 g „ : 13,03 „ $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$ = 8,23 % Cl.

0,6400 g „ : 22,18 „ $\frac{n}{10}$-HCl = 27,4 % Pyr.

0,4482 g „ : 15,81 „ $\frac{n}{5}$-NaOH = 41,6 % CH_3COO.

Fe : Cl : Pyr : CH_3COO = 4 : 2,7 : 4,0 : 8,1.

IV. Salz Ia, 7) + Pyridin.

0,4698 g Sbst: 31,20 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$ = 18,55 % Fe.

0,5336 g „ : 5,91 „ $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$ = 3,93 % Cl.

0,6170 g „ : 24,01 „ $\frac{n}{10}$-HCl = 30,8 % Pyr.

0,3920 g „ : 13,98 „ $\frac{n}{5}$-NaOH = 42,1 % CH_3COO.

Fe : Cl : Pyr : CH_3COO = 4 : 1,3 : 4,7 : 8,6.

Ueber ein aus Salz Ib erhaltenes Jodidacetat einer pyridinhaltigen Hexacetato-tetraferri-Base s. u. S. 58.

Ueber die bei der Einwirkung von Eisessig auf Salz I, c entstehenden Salze s. u. S. 68.

II. Bromide und Bromidacetate pyridinhaltiger Hexacetato-tetraferri-Basen.

a) Rohbromide.

Aus einer Lösung von Ferri-Bromid in Eisessig erhält man auf Zusatz von Pyridin Bromidacetate wechselnder Zusammensetzung (vergl. o. S. 23). Es wurden zwei in Beziehung auf die angewandten Mengen weit auseinander-

liegende Versuche angestellt. In der folgenden Tabelle sind sie mit den analytischen Ergebnissen angeführt:

Nr.	Versuch	Analyse						
	$FeBr_3$: Eisessig : Pyr	Fe : Br : Pyr : CH_3COO				Fe	Br	Pyr	CH_3COO
1	1 : 10 : 10	4 : 2,65 : 5,4 : 9,4				15,09 %	14,30 %	28,7 %	37,7 %
2	1 : 45 : 45	4 : 1,5 : 4,4 : 9,1				17,68 %	9,30 %	27,3 %	42,8 %

1. 0,3320 g Sbst : 17,95 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4980 g Sbst : 8,91 ccm $\frac{n}{10}$-$Ag.NO_3$. — 0,5592 g Sbst : 20,33 ccm $\frac{n}{10}$-HCl.— 0,4682 g Sbst : 14,94 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

2. 0,3782 g Sbst : 23,95 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,6402 g Sbst : 7,62 g $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,5804 g Sbst : 20,06 ccm $\frac{n}{10}$-HCl . — 0,6294 g Sbst : 22,85 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

Die Körper bilden gelbgrüne Nadeln.

b) Körper, welcher aus der Lösung des Rohbromids in Chloroform durch Benzol gefällt wird.

Man löst das Rohbromid in gewöhnlichem Chloroform, fügt Benzol hinzu. Glänzendes, lebhaft gelbbraunes, nadliges Salz.

Dieser stets in derselben Zusammensetzung entstehende Körper kann wie oben S. 24 auseinander gesetzt wurde, am einfachsten als eine Verbindung von einem Molekül Tetrabromid der Hexacetato-oxo-tripyridin-tetraferri-Base mit drei Molekülen Bromidacetat einer Hexacetato-oxo-tetrapyridin-tetraferri-Base formuliert werden, wobei allerdings einige Willkür in Beziehung auf die Anordnung der negativen Reste im Anion besteht.

$$\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 3\,Pyr\\ O\end{matrix}\right]Br_4 + 3\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 4\,Pyr\\ O\end{matrix}\right]\begin{matrix}Br_2\\ (CH_3COO)_2\end{matrix} + 12\,H_2O \quad (4929{,}1).$$

Analysen.

1. 0,3664 g Sbst: 23,81 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4924 g Sbst: 0,1274 g Fe_2O_3 . 0,5500 g Sbst: 11,42 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,5432 g Sbst: 16,40 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. 0,4710 g Sbst 15,13 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

2. 0,2000 g Sbst: 12,78 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,5378 g Sbst: 16,07 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,1336 g Sbst: 5,6 ccm N (708 mm, 21°). 0,1542 g Sbst: 0,1855 g CO_2 u. 0,0478 g H_2O.

Ber. Fe 18,13; Br 16,22; Pyr 24,05: CH_3COO 35,92
Gef. 1. „ 18,15; „ 16,59; „ 23,86; „ 37,92
„ 18,10;
2. „ 17.85; „ — „ 23,61; „ —
Ber. N 4,26; C 32,87; H 3,87.
Gef. 2. „ 4,53; „ 32,81; „ 3,47.

c) Hexacetato-oxo-tripyridin-tetraferri-tetrabromid.

Man digeriert das Salz II, b in mäßiger Wärme mit absolutem Alkohol und verfolgt den Umwandlungsprozeß durch mikroskopische Prüfung des Bodenkörpers. Wenn derselbe zum weitaus größten Teil aus Oktaëdern besteht, hört man mit der Digestion auf, da er bei längerer Digestion unter Zersetzung wieder verschwindet. Die noch warme überstehende Mutterlauge wird abgegossen und der Körper von den vorhandenen Nadeln durch Waschen mit absolutem Alkohol befreit.

Glänzende, schwarze, kleine Kristalle, unter dem Mikroskop dunkelgranatrote, gut ausgebildete Oktaëder.

Der Körper ist im Gegensatz zum analogen Chlorid sehr wenig löslich in Chloroform.

Analysen.

1. 0,2904 g Sbst: 20,85 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4110 g Sbst: 14,18 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,4936 g Sbst: 13,92 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. 0,4682 ccm Sbst: 13,05 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.
2. 0,2106 g Sbst: 15,22 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4186 g Sbst: 14,42 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,5902 g Sbst: 15,67 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,4522 g Sbst: 12,03 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

$$\left[Fe_4 \begin{matrix} (CH_3COO)_6 \\ 3\ Pyr \\ O \end{matrix}\right] Br_4 \quad (1150{,}3)$$

Ber.	Fe	19,42;	Br	27,79;	Pyr	20,62;	CH_3COO 30,78.
Gef. 1.	„	20,05;	„	27,57;	„	22,3;	„ 32,9.
2.	„	20,18;	„	27,53;	„	21,0;	„ 31,4.

III. Jodidacetate und Perjodide von pyridinhaltigen Hexacetato-tetraferri-Basen.

a) Rohjodid (vergl. ob. S. 25).

Man löst 5,3 g Ferriacetat der Formel

$$\left[Fe_3 \begin{matrix} (CH_3COO)_6 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right] CH_3COO + 1\ H_2O$$ [1])

zusammen mit 4,5 g Lithiumjodid [2]) in 37,5 g Eisessig unter Erwärmen und fügt 50 g Pyridin hinzu (Fe : LiJ : Eisessig: Pyr = 1 : 1,5 : 25 : 25). Beim Erkalten kristallisiert der Körper in braungelben Nadeln aus.

Analysen.

Das Eisen kann bei den Jodiden nur dann- wenn sie völlig frei von Perjodid sind, jodometrisch bestimmt werden. Es ist daher im allgemeinen vorzuziehen, das Eisen bei diesen Verbindungen gewichtsanalytisch zu bestimmen.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **42**, 3888. 1909.

[2]) Aus Eisen, Jod und Lithiumcarbonat; die schliesslich erhaltene Lösung wird auf freiem Feuer eingedampft unter fortwährendem Rühren bis zum zähen Syrup. Wenn Joddämpfe auftreten, hört man mit dem Erhitzen auf. Man lässt im Exsiccator erkalten.

1. 0,4406 g Sbst: 0,1076 g Fe_2O_3 = 17,12 % Fe.
   0,5738 g „ : 10,50 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$ = 11,61 % J.
   0,5738 g „ : 18,64 „ $\frac{n}{10}$-HCl = 25,7 % Pyr.
   0,3888 g „ : 13,03 „ $\frac{n}{5}$-NaOH = 39,6 % CH_3COO.
   Fe : J : Pyr : CH_3COO = 4 : 1,20 : 4,2 : 8,7.
2. 0,4460 g Sbst: 27,50 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$ = 17,26 % Fe.
   0,5316 g „ : 12,90 „ $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$ = 15,44 % J.
   0,5174 g „ : 15,65 „ $\frac{n}{10}$-HCl = 26,1 % Pyr.
   0,5388 g „ : 17,23 „ $\frac{n}{5}$-NaOH = 37,8 % CH_3COO.
   Fe : J : Pyr : CH_3COO = 4 : 1,58 : 4,3 : 8,3.

b) Jodidacetat der Tetrapyridinbase.

$$\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 4\ Pyr\\ O\\ OH\end{matrix}\right]J_2\,CH_3COO + 2\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 4\ Pyr\\ O\end{matrix}\right]J\,(CH_3COO)_3. \qquad (3667)$$

Man löst Rohjodid in Chloroform und fügt Benzol hinzu. Den Körper wäscht man mit Benzol. Glänzende braune Nadeln.

Der Körper bildet, wie es die obige Formel zeigt, eine Verbindung von einem Molekül Hexacetato-oxo-hydroxo-tetrapyridin-tetraferri-dijodid-acetat und zwei Molekülen Hexacetato-oxo-tetrapyridin-tetraferri-jodid-triacetat. Wie o. S. 26 ausgeführt, schwanken die Körper verschiedener Darstellungen etwas in ihrer Zusammensetzung.

Analysen.

1. 0,3898 g Sbst: 0,1006 g Fe_2O_3. — 0,5286 g Sbst: 5,83 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,7120 g Sbst: 22,08 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,4272 g Sbst: 15,11 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

2. 0,4590 g Sbst: 0,1180 g Fe_2O_3. — 0,5704 g Sbst: 6,34 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,5728 g Sbst: 17,60 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,4102 g Sbst: 14,21 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH. — 0,1160 g Sbst: 4,7 ccm N (706 mm, 21°).

Ber. Fe 18,28; J 13,85; Pyr 25,87; N 4,58; CH_3COO 40,24.
Gef. 1. „ 18,05; „ 14,33; „ 24,5; „ —; „ 41,7.
2. „ 17,98; „ 14,11; „ 24,3; „ 4,37; „ 40,9.

c) Perjodidacetat der Hexacetato-oxo-tetrapyridin-tetraferri-Base.

Durch längere Digestion des Rohjodids mit absolutem Alkohol bei mäßiger Wärme (ca. 50° C) verwandelt sich dieses allmählich in einen oktaëdrischen, braunroten Körper. Die Vollständigkeit der Umsetzung läßt sich durch das Mikroskop kontrollieren die Nadeln müssen verschwunden sein. Der Körper stellt das obige Perjodid dar. Vergl. über dasselbe noch o. S. 27.

Analysen.

Das Perjodid-Jod wurde in diesem und den andern Perjodiden in der Art bestimmt, daß man sie mit verdünnter, reiner Natronlauge erwärmte und vom abgeschiedenen Ferrihydroxyd abfiltrierte, das Filtrat ansäuerte und das freigewordene Jod mit $\frac{n}{20}$-Natriumthiosulfat titrierte.

1. 0,4096 g Sbst: 0,0864 g Fe_2O_3. — 0,4666 g Sbst: 0,0968 g Fe_2O_3. — 0,4276 g Sbst: 0,2472 g AgJ. — 0,4234 g Sbst: 21,35 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,6488 Sbst: 16,90 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$ (Perj.-J). — 0,5448 g Sbst: 14,54 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,5306 g Sbst: 13,77 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 1,1776 g Sbst: 33,08 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH. — 0,1654 g Sbst: 0,1702 g CO_2; 0,0438 g H_2O. — 0,1428 g Sbst: 4,7 ccm N (706 mm, 21°).
2. 0,4806 g Sbst: 12,20 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$ (Perj-J).

$$\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 4\ Pyr\\ O\end{matrix}\right]\begin{matrix}J_2\cdot J_2\\ (CH_3COO)_2\end{matrix}\qquad(1535{,}4)$$

Ber. Fe 14,53; J 33,02; Perj.-J 16,51; Pyr 20,56; CH_3COO 30,71; C 28,10; H 2,88; N 3,65.

Gef. Fe 14,75; J 31,25; Perj.-J 16,53; Pyr 21,1; CH_3COO 32,2; C 28,07; H 2,96; N 3,55.

Fe 14,52: J 32,01; Perj.-J 16,11; Pyr 20,5;

d) Jodidacetat aus Salz I, b (S. 47), Pyridin und Jodkaliumlösung.

Man löst 5 g Salz I, b in 20 g Pyridin unter Erwärmen und gießt die wieder erkaltete Lösung in eine solche von 10 g Jodkalium in 10 g Wasser. Das entstehende Salz wird auf der Nutsche von der Mutterlauge befreit und mit Wasser gewaschen. Das zuerst gelbgrüne Salz wird beim Waschen und Trocknen im Exsiccator braun. Wie oben S. 28 ausgeführt, läßt sich nicht entscheiden, ob hier ein Individuum oder ein Gemenge vorliegt.

Analysen.

1. 0,4084 g Sbst: 0,1204 g Fe_2O_3. — 0,5266 g Sbst: 11,76 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,5456 g Sbst: 16,93 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,5136 g Sbst: 16,34 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH*.
2. 0,3166 g Sbst 0.0936 g Fe_2O_3. — 0,5826 g Sbst: 12,70 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,5336 g Sbst: 16,87 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,4456 g Sbst: 13,91 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH*.

$$2\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 3\ Pyr\\ O_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}J\\ CH_3COO\end{matrix}+\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 4\ Pyr\\ O_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}J\\ CH_3COO\end{matrix}+\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 4\ Pyr\\ O_2\end{matrix}\right]J_2\qquad(4356{,}4)$$

Ber. Fe 20,51; J 14,57; Pyr 25,40; CH_3COO 36,58.

Gef. 1. „ 20,62; „ 14,17; „ 24,5; „ 37,5*.

2. „ 20,68; „ 13,83; „ 25,0; „ 36,8*.

e) Hexacetato-hydroxo-pentapyridin-tetraferri-perjodidacetat.

(Vergl. hierzu o. S. 32 f.).

Aus dem weiter u. S. 65 f. beschriebenen granatroten Salz mit komplexem, eisenhaltigem Anion (VI, a) wird durch Behandeln mit konzentrierter Jodkaliumlösung (5 g Salz und eine Lösung von 20 g Jodkalium und 20 g Wasser) ein braungelbes Perjodidacetat erhalten. Die Umsetzung vollzieht sich ziemlich rasch und ist bei wiederholtem Umschütteln in 4—6 Stunden beendigt. Da der entstehende Körper in Wasser ziemlich schwer löslich ist, kann er zur Befreiung von anhängender Jodkaliumlösung reichlich damit gewaschen werden. Man trocknet ihn im Vacuum über Schwefelsäure. Seine Zusammensetzung entspricht der untenstehenden Formel.

Analyse.

0,4230 g Sbst : 0,0734 g Fe_2O_3 . — 0,5370 g Sbst : 34,39 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,5224 g Sbst : 18,08 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$(Perj.-J) — 0,5224 Sbst : 13,42 ccm $\frac{n}{10}$-HCl . — 0,4010 g Sbst : 9,58 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

$$\left[Fe_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6 \\ 5\ Pyr \\ (OH)\end{matrix}\right] J_3 \cdot J_3 \quad (CH_3COO)_2 \qquad (1869{,}4)$$

Ber. Fe 11,95; J 40,74; Perj.-J 20,37; Pyr 21,14; CH_3COO 25,26.
Gef. „ 12,14; „ 40,64; „ 21,97; „ 20,3; „ 28,2.

f) Perjodide, aus den roten Körpern erhalten, die durch Eisessig aus Salz I, c entstehen.

(Vergl. o. S. 34 ff.).

1. Durch Einwirkung von konzentrierter, wässriger Jodkaliumlösung auf das weiter unten S. 70 f. beschriebene rote Salz VI, b, 2. (5 g Salz und eine Lösung von 20 g Jodkalium in 20 g Wasser) entsteht im Lauf eines Tages ein braun-

gelbes Perjodid, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser zur Befreiung von anhängender Jodkaliumlösung reichlich damit gewaschen werden kann. Es wird im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Körper kann aufgefaßt werden als Verbindung zweier im Anion verschiedener Perjodidacetate des Hexacetato-oxo-tetrapyridin-tetraferri-kations (vergl. o. S. 34):

$$\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\4\ Pyr\\O\end{matrix}\right]_{(CH_3COO)_2}J_2\cdot J_4 + \left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\4\ Pyr\\O\end{matrix}\right](CH_3COO)_3\ J\cdot J$$

(3129,9)

Analysen.

1. 0,4062 g Sbst: 0,0848 g Fe_2O_3. — 0,4744 g Sbst: 24,65 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,3556 g Sbst: 11,30 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$ (Perj.-J) — 0,6148 g Sbst: 16,34 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. 0,4798 g Sbst: 13,57 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.
2. 0,4324 g Sbst: 0,0920 g Fe_2O_3. — 0,4524 g Sbst: 22,88 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0.5212 g Sbst: 16,26 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$ (Perj.-J) — 0,4346 g Sbst: 13,10 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

Ber. Fe 14,28; J 32,44; Perj.-J 20,28; Pyr 20,2; CH_3COO 32,06.
Gef. 1. „ 14,60; „ 32,97; „ 20,20; „ 21,0; „ 33,4.
2. „ 14,88; „ 32,10; „ 19,79; „ —; „ 35,6.

2. Läßt man unter genau denselben Bedingungen Jodkaliumlösung auf das rote Salz VI, b, 1) einwirken, so erhält man ein Perjodid, dem dasselbe Kation wie dem unter 1) beschriebenen Körper zugrunde liegt vergl. o. S. 34).

Analysen.

1. 0,4042 g Sbst: 0,0880 g Fe_2O_3 = 15,23 % Fe.
0,6344 g „ : 0,1362 g Fe_2O_3 = 15,02 % Fe.
0,5632 g „ : 24,70 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$ = 27,83 % Gesamt-J.
0,5632 g „ : 14,28 „ $\frac{n}{10}$-HCl = 20,0 % Pyr.

2. 0,4118 g Sbst: 0,0876 g Fe_2O_3 = 14,88 % Fe.
0,3036 g „ : 16,11 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$ = 33,67 % Gesamt-J.
0,4198 g „ : 10,30 ccm $\frac{n}{10}$-HCl = 19,39 % Pyr.

Fe : J : Pyr
4 : 3,2 : 3,72
4 : 4,0 : 3,7.

IV. Nitratacetate pyridinhaltiger Hexacetato-tetraferri-Basen.

a) Rohnitrat.

Fügt man zu einer Lösung von einem Molekül eines der Ferrinitrathydrate[1]) in 5 Molekülen heißem Eisessig 5 Moleküle Pyridin, so erstarrt das ganze beim Erkalten zu einer dunkeln, braungrünen Masse. Dieses Rohprodukt wird, wie ob. S. 42 bei den Chloriden beschrieben, weiter behandelt und schließlich im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Die Analyse eines so dargestellten, grünen, nadligen Salzes ergab, daß es ein saures Nitratacetat einer Hexacetato-hexapyridin-tetraferri-Base ist.

$$\left[Fe_4^{\substack{(CH_3COO)_6\\ 6\ Pyr}}\right] \begin{matrix}(NO_3)_4 \cdot CH_3COOH\\ (CH_3COO)_2 + 4\ H_2O\end{matrix}$$
(1550,0).

Analyse.

0,8335 g Sbst: 0,1710 g Fe_2O_3. — 0,5810 g Sbst: 0,1195 g Fe_2O_3. — 0,6225 g Sbst: 24,01 ccm $\frac{n}{10}$-HCl (f. Pyr). — 0,6225 g Sbst: 8,35 ccm $\frac{n}{5}$-HCl (f. NO_3). — 0,3460 g Sbst: 10,64 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

Ber. Fe 14,41; NO_3 16,00; Pyr 30,60; CH_3COO 34,27.
Gef. „ 14,35; „ 16,64; „ 30,5; „ 36,3.
„ 14,39.

Wie bei den Rohchloriden können auch bei dem Rohnitrat dieselben Versuchsbedingungen zu nicht ganz übereinstimmenden Körpern führen.

[1]) Das von mir benützte enthielt 14,73 % Eisen, was einem Gehalt von ungefähr 7,5 Molekülen Krystallwasser entspricht.

b) Nitratacetate, aus der Lösung des Rohnitrats in Chloroform erhalten.

Fügt man zu einer in der Kälte bereiteten Lösung des Rohnitrats in Chloroform Benzol, so scheiden sich braungrüne, nadlige Körper aus. Diese sind Nitratacetate einer Hexacetato-tetraferri-Base mit 4, 4,5 oder 5 Molekülen Pyridin. Der Körper mit 4,5 Pyridinmolekülen könnte auch ein Gemenge sein. Immerhin ist dann auffallend, daß er zweimal dargestellt werden konnte, ohne daß daneben Gemenge mit einem anderen zwischen 4 und 5 Molekülen liegenden Pyridingehalt beobachtet worden wären. Die Umstände, von denen es abhängt, welches der drei Salze sich ausscheidet, konnten nicht ermittelt werden. Erhitzt man die Lösung des Körpers mit 5 Pyridinmolekülen in Chloroform, so wandert Pyridin aus und zwar bilden sich hierbei die Salze mit 4,5 und 4 Pyridinmolekülen. Durch abermalige Wiederholung dieses Verfahrens bei dem Körper mit 4,5 Pyridinmolekülen bekommt man einen solchen mit 4 Pyridinmolekülen. Bei Anwendung dieses Verfahrens auf den Körper mit 4 Pyridinmolekülen tritt weitere Zersetzung ein.

1. Nitratacetat mit 5 Pyridinmolekülen.

$$\left[Fe_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 5\ Pyr\\ OH\end{matrix}\right] \begin{matrix}(NO_3)_3\\ (CH_3COO)_2\end{matrix} + 3\ H_2O \quad (1348{,}0)$$

Analyse.

0,4898 g Sbst: 0,1158 g Fe_2O_3. — 0,4312 g Sbst: 0,1020 g Fe_2O_3. — 0,5170 g Sbst: 5,74 ccm $\frac{n}{5}$-HCl (NO_3-Best.). — 0,5170 g Sbst: 19,47 ccm $\frac{n}{10}$-HCl; 0,4088 g Sbst: 12,95 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

Ber.	Fe 16,57;	NO_3 13,80;	Pyr 29,32;	CH_3COO 35,03.	
Gef.	„ 16.54;	„ 13,77;	„ 29,7;	„ 37,4.	
	„ 16,55.				

2. Nitratacetat mit 4,5 Pyridinmolekülen.

$$\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\4\ Pyr\\(OH)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}(NO_3)_3\\CH_3COO\end{matrix} + \left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\5\ Pyr\\OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}(NO_3)_3\\(CH_3COO)_2\end{matrix}$$
$$+ 16\ H_2O. \qquad (2554{,}8)$$

Analysen.

I. Aus Rohnitrat durch einmalige Fällung erhalten:

0,5550 g Sbst: 0,1382 g Fe_2O_3. — 0,5078 g Sbst: 0,1270 g Fe_2O_3. — 0,5210 g Sbst: 6,36 ccm $\frac{n}{5}$-HCl (NO_3-Best.) . — 0,5210 g Sbst: 18,58 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,3990 g Sbst: 12,60 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

II. Aus Nitratacetat IV, b, 1) durch Umfällen aus erhitzter Chloroformlösung erhalten:

0,4202 g Sbst: 0,1038 g Fe_2O_3. — 0,5862 g Sbst: 20,71 ccm $\frac{n}{10}$-HCl.

Ber.	Fe	17,49:	NO_3	14,55;	Pyr	27,85;	CH_3COO	34,65.
Gef. I.	„	17,42;	„	15,14;	„	28,2;	„	37,3.
II.	„	17,28;	„	— ;	„	27,9;	„	— .
	„	17,49.						

3. Nitratacetat mit 4 Pyridinmolekülen.

$$\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\4\ Pyr\\OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}(CH_3COO)_2\\(NO_3)_3\end{matrix} + 2\ H_2O \qquad (1250{,}8)$$

Analysen.

I. Aus Rohnitrat durch einmalige Fällung erhalten:

0,4132 g Sbst: 0,1062 g Fe_2O_3. — 0,5180 g Sbst: 5,88 ccm $\frac{n}{5}$-HCl (NO_3-Best.) — 0,5180 g Sbst: 17,09 ccm $\frac{n}{10}$-HCl . — 0,4762 g Sbst: 15,49 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

II. Aus Nitratratacetat IV, b, 2) durch Umfällen aus erhitzte Chloroformlösung erhalten:

0,4158 g Sbst: 0,1048 Fe_2O_3. — 0,5330 g Sbst: 5,74 ccm $\frac{n}{5}$-HC (NO₃-Best.). — 0,5330 g Sbst: 17,11 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,4800 Sbst: 16,08 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

Ber.	Fe	17,86;	NO_3	14,87;	Pyr	25,28;	CH_3COO 37,75.
Gef. I.	„	17,98;	„	14,08;	„	26,1;	„ 38,4.
II.	„	17,63;	„	13,36;	„	25,4;	„ 39,5.

c) Aus alkoholischer Lösung des Rohnitrats auskrystallisierende Salze.

Löst man das Rohnitrat in heißem absolutem Alkohol, so kristallisieren beim Erkalten, wie o. S. 29 erwähnt wurde, braungrüne, nadlige Salze von wechselnder Zusammensetzung aus, die ungefähr 3,5 Moleküle Pyridin auf 4 Eisenatome im Kation enthalten.

Analysen.

1. 0,5660 g Sbst: 0,1560 g Fe_2O_3 = 19,28 % Fe.
   0,4740 g „ : 3,87 ccm $\frac{n}{5}$-HCl = 10,13 % NO_3.
   0,4740 g „ : 14,47 „ $\frac{n}{10}$-HCl = 24,1 % Pyr.
   0,3390 g „ : 12,51 „ $\frac{n}{5}$-NaOH = 43,6 % CH_3COO.
2. 0,4634 g Sbst: 0,1258 g Fe_2O_3 = 18,99 % Fe.
   0,5456 g „ : 3,24 ccm $\frac{n}{5}$-HCl = 7,37 % NO_3.
   0,5456 g „ : 15,93 „ $\frac{n}{10}$-HCl = 23,1 % Pyr.

Fe : NO_3 : Pyr : CH_3COO
4 : 1,8 : 3,6 : 8,6
4 : 1,4 : 3,4 : — .

V. Acetat einer pyridinhaltigen Hexacetato-tetraferri-Base.

Man löst 21,1 g des o. S. 55 erwähnten Ferriacetats der Formel

$$\left[Fe_3^{(CH_3COO)_6}_{(OH)_2}\right] CH_3COO + H_2O$$

in 30 g Eisessig unter Erwärmen und fügt 40 g Pyridin hinzu (Fe : Eisessig : Pyr = 1 : 5 : 5). Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer dunkeln Kristallmasse. Man isoliert hieraus das Acetat wie oben bei den Chloriden S. 42 beschrieben. Das so dargestellte Salz bildet braungelbe, feine Nadeln. Es ist, wenn auch nicht stets in reinem Zustand, das Pentacetat einer Hexacetato-tripyridin-tetraferri-Base:

$$\left[Fe_4^{(CH_3COO)_6}_{3\ Pyr}_{OH}\right] (CH_3COO)_5 \quad (1126{,}7)$$

Analysen.

1. 0,2490 g Sbst : 16,75 ccm $\frac{n}{10}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,5356 g Sbst : 14,51 ccm $\frac{n}{10}$-HCl . — 0,4954 g Sbst : 23,69 ccm $\frac{n}{5}$-Na OH.
2. 0,4240 g Sbst : 0,1196 g Fe_2O_3 . — 0,5780 g Sbst : 15,61 ccm $\frac{n}{10}$-HCl . — 0,4188 g Sbst : 20,52 ccm $\frac{n}{5}$-Na OH*.

Ber.	Fe	19,83;	Pyr	21,05;	CH_3COO 57,62.
Gef. 1.	„	18,80;	„	21,4;	„ 56,4.
2.	„	19,7;	„	21,3;	„ 57,8.

Ueber ein aus diesem Acetat dargestelltes Chlorid einer Tetraferribase s. o. S. 48, über ein aus dem Acetat gewonnenes Salz einer pyridinhaltigen Triferribase s. u. S. 71 f.

VI. Salze pyridinhaltiger Hexacetato-tetraferri-Basen mit komplexem eisenhaltigem Anion.

(Vergl. o. S. 31 ff.)

a) Mit 5 Pyridinmolekülen im Kation.

Man löst ein Molekül Ferrichloridhexahydrat in mindestens 15 Molekülen Eisessig, fügt zu dieser Lösung 2 Mole-

küle Pyridin und läßt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verdunsten. Nach einigen Tagen beginnt ein granatroter Körper in gut ausgebildeten Säulen auszukristallisieren. Seine Menge vermehrt sich im Lauf einiger weiterer Tage. Er muß aber von der Mutterlauge getrennt werden, ehe diese zu konzentriert und zu arm an Essigsäure geworden ist, da sonst andere Salze hinzukristallisieren.

Man befreit die Körper auf der Nutsche von der Mutterlauge und wäscht sie mit wenig Eisessig. Hierauf beseitigt man durch Abpressen mit Filtrierpapier den anhängenden Eisessig und läßt die Kristalle an der Luft unter Beobachten so lange trocknen, bis sie nicht mehr zusammenkleben. In diesem Zustand muß das Salz sofort analysiert werden, da es sich bald zu zersetzen beginnt unter Abgabe von Essigsäure und Chlorwasserstoff und dabei mißfarbig und feucht wird.

Analysen.

1. 0,3812 g Sbst: 24,51 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4826 g Sbst: 27,01 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,9388 g Sbst: 25,36 ccm $\frac{n}{10}$-HCl . — 0,6202 g Sbst: 14,76 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.
2. 0,4286 g Sbst: 27,07 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4286 g Sbst: 12,16 ccm $\frac{n}{10}$-HCl.
3. 0,5776 g Sbst: 0,1474 g Fe_2O_3 . — 0,5776 g Sbst: 0,4462 g AgCl . — 0,5776 g Sbst: 14,81 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH*.

$$\left[Fe_4^{(CH_3COO)_6}_{5\ Pyr}\right]\left[Fe^{Cl_5}_{H_2O}\right]_2 . CH_3COOH$$
$$(CH_3COO)_2 + 12\ H_2O \quad (1869{,}4)$$

Ber.	Fe	17,93;	Cl	18,97;	Pyr	21,14;	CH_3COO 28,42.
Gef. 1.	„	17,95;	„	19,85;	„	21,3;	„ 28,1.
2.	„	17,64;	„	—	„	22,4;	„ — .
3.	„	17,85;	„	19,11;	„	— ;	„ 30,3*.

Das aus diesem Salz dargestellte Perjodid s. o. S. 59.

Die folgenden Analysen zeigen, daß der getrocknete, granatrote Körper auch im Exsiccator allmählich in Verbindungen übergeht, die ärmer an Essigsäure und Chlor sind.

Analyse des Körpers.

I. nach einstündigem Liegen im Chlorcalcium-Exsiccator:

0,2154 g Sbst: 14,40 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$ = 18,7 % Fe.

0,5658 g „ : 16,76 „ $\frac{n}{10}$-HCl = 23,4 % Pyr.

II. nach einstündigem Liegen über Schwefelsäure im Vacuum:

0,6132 g Sbst: 42,35 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$ = 19,1 % Fe.

0,4140 g „ : 25,03 „ $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$ = 21,4 % Cl.

0,5112 g „ : 16,17 „ $\frac{n}{10}$-HCl = 25,0 % Pyr.

0,5006 g „ : 12,81 „ $\frac{n}{5}$-NaOH = 30,2 % CH_3COO.

III. nach mehrtägigem Liegen über Schwefelsäure im Vacuum:

0,4368 g Sbst: 35,2 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$ = 22,5 % Fe.

0,4858 g „ : 30,26 „ $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$ = 22,1 % Cl.

0,6236 g „ : 19,59 „ $\frac{n}{10}$-HCl = 24,8 % Pyr.

0,4986 g „ : 13,21 „ $\frac{n}{5}$-NaOH = 31,3 % CH_3COO.

	Fe	:	Cl	:	Pyr	:	CH_3COO
I.	1	:	—	:	0,89	:	—
II.	1	:	1,75	:	0,92	:	1,53.
III.	1	:	1,55	:	0,78	:	1,32.

b) Mit 4 Pyridinmolekülen im Kation.

Die rote Lösung des oktaëdrischen Chlorides I, c (S. 48 f.) in warmem Eisessig liefert, wie o. S. 34 ausgeführt, sowohl beim Versetzen mit Benzol als auch beim Erkalten rote Körper: Salze einer Hexacetato-tetrapyridin-tetraferri-Base mit komplexem eisenhaltigem Kation.

1. Mit Benzol gefälltes Salz.

Man löst 15 g des genannten Chlorides in 30 g Eisessig unter Erwärmen und setzt reichlich Benzol (etwa das 10fache Volumen) hinzu. Hierbei tritt zunächst entweder ausschließlich eine tiefrote ölige Abscheidung auf oder außerdem noch ein blaßroter fester Körper. In beiden Fällen erreicht man durch Umrühren das Erstarren des roten Oeles. Wenn das gesamte Oel sich in den festen roten Körper verwandelt hat, trennt man diesen auf der Nutsche von der Mutterlauge, wäscht ihn mit Benzol und trocknet ihn im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin. Er bildet dann ein blaßrotes, sehr feines Pulver. Der so dargestellte Körper enthält Kristallbenzol und zwar etwa 8 Moleküle. Er löst sich in Wasser unter öliger Abscheidung des Benzols. Um ihn von diesem Kristallbenzol zu befreien, erwärmt man ihn längere Zeit auf dem Wasserbad. Er ändert dabei seine Farbe ganz unwesentlich. In trockener Luft ist er ganz beständig, aber an gewöhnlicher Luft wird er leicht oberflächlich grün.

Analysen des benzolfreien Körpers.

1. 0,3682 g Sbst: 30,60 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 1,1056 g Sbst: 46,59 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,5934 g Sbst: 11,39 ccm $\frac{n}{10}$-HCl . — 0,4614 g Sbst: 16,64 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

2. 0,3980 g Sbst: 32,51 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4932 g Sbst: 18,95 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,7134 g Sbst: 13,97 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,4320 g Sbst: 16,49 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

$$\left[Fe_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ 4\ Pyr\\ (OH)_2\end{matrix}\right]\left[Fe \begin{matrix}Cl_2\\ (CH_3COO)_2\end{matrix}\right]_4 + 4\ H_2O \quad (1935{,}1).$$

Ber.	Fe 23,09;	Cl 14,66;	Pyr 16,27;	CH_3COO 42,70.
Gef. 1.	„ 23,21;	„ 14,94;	„ 15,2;	„ 42,6.
2.	„ 22,81;	„ 13,63;	„ 15,5;	„ 45,1.

Analyse des benzolhaltigen Körpers.

0,2960 g Sbst: 18,25 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4868 g Sbst: 14,28 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,5608 g Sbst: 7,91 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,5122 g Sbst: 14,84 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

Ber. Fe 17,20; Cl 10,92; Pyr 12,17; CH_3COO 31,80; C_6H_6 25,5 (8,5 Mol. Kristallbenzol)

Gef. Fe 17,22; Cl 10,40; Pyr 11,14; CH_3COO 34,2; C_6H_6 —.

Ueber das aus diesem Salz dargestellte Perjodid vergl. S. 60.

Einen dem obigen benzolfreien ziemlich ähnlichen roten Körper erhält man, wenn man eine Lösung von 4 g des gelbbraungrünen, nadligen Chlorides, I, b S. 47 f. in 80 g Chloroform und 6 g Eisessig mit Benzol versetzt.

Analyse.

0,2320 g Sbst: 19,80 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$ = 23,83 % Fe.

0,5122 g „ : 19,95 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$ = 13,81 % Cl.

0,5438 g „ : 10,92 ccm $\frac{n}{10}$-HCl = 15,9 % Pyr.

0,4110 g „ : 15,32 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH = 44,0 % CH_3COO.

Fe : Cl : Pyr : CH_3COO = 8 : 7,3 : 3,8 : 14,0.

2. Aus der Lösung in Eisessig auskrystallisiertes Salz.

Man löst 15 g oktaëdrisches Chlorid in 30 ccm Eisessig unter Erwärmen und läßt erkalten. Hierbei kristallisiert ein roter Körper aus, der unter dem Mikroskop in der Form von körnigen, aus roten Blättchen bestehenden Aggregaten erscheint. Man wäscht ihn mit Eisessig und trocknet ihn über Natronkalk im Vacuum.

Analysen.

1. 0,2846 g Sbst: 22,60 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,5192 g Sbst: 18,09 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,5158 g Sbst: 10,56 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,5256 g Sbst: 20,03 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

2. 0,2012 g Sbst: 16,25 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4262 g Sbst: 14,04 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,5654 g Sbst: 10,19 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,4596 g Sbst: 18,97 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

3. 0,2192 g Sbst: 17,05 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4328 g Sbst: 14,99 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. — 0,5404 g Sbst: 11,34 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,3016 g Sbst: 11,87 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

$$\left[Fe_4\begin{matrix}(CH_3COO_6)\\ 4\ Pyr\\ (OH_2)\end{matrix}\right]\left[Fe\begin{matrix}Cl_2\\ (CH_3COO)_2\end{matrix}\right]_3 + H_2O \quad (2002{,}6).$$

Ber.	Fe 22,31;	Cl 12,40;	Pyr 15,79;	CH_3COO 44,21.
Gef. 1.	„ 22,18;	„ 12,36;	„ 16,2;	„ 45,0.
2.	„ 22,56;	„ 11,68;	„ 14,2;	„ 48,7.
3.	„ 21,72;	„ 12,28;	„ 16,6;	„ 46,5.

Das aus diesem Salz dargestellte Perjodid s. o. S. 59 f.

VII. Salze einer pyridinhaltigen Pentacetato-triferri-Base.

Wie o. S. 30 f. ausgeführt, erhält man aus der Lösung des braungelben Acetates einer Tetraferribase in Chloroform auf Zusatz von Benzol ein hellkupferrotes Acetat einer pyridinhaltigen Triferribase. Aus ihm läßt sich mit Jodkalium das Jodidacetat derselben Base darstellen.

a) Acetat.

Man löst das braungelbe Acetat V) in wenig Chloroform und fügt zur Lösung reichlich Benzol hinzu. Das sich abscheidende kupferrote Pulver wird mit Benzol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet.

Analysen.

1. 0,3368 g Sbst: 0,1134 g Fe_2O_3 . — 0,6158 g Sbst: 8,11 ccm $\frac{n}{10}$-HCl . — 0,2906 g Sbst: 14,28 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH*.
2. 0,4174 g Sbst: 0,1376 g Fe_2O_3 . — 0,6066 g Sbst: 8,56 ccm $\frac{n}{10}$-HCl
3. 0,4196 g Sbst: 0,1356 g Fe_2O_3 . — 0,6594 g Sbst: 9,03 ccm $\frac{n}{10}$-HCl . — 0,4220 g Sbst: 21,14 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Pyr\\ (OH)_2\end{matrix}\right](CH_3COO)_2 + 1\,H_2O \qquad (711{,}8)$$

Ber.	Fe	23,54;	Pyr	11,11;	$CHCO_3O$ 58,04.
Gef. 1.	„	23,55;	„	10,4;	„ 58,0.*
2.	„	23,04;	„	11,2;	„ — .
3.	„	22,60;	„	10,8;	„ 59,1.

Derselbe kupferrote Körper, allerdings mit etwas zu niedrigem Pyridingehalt, wurde unter Anwendung desselben Verfahrens auf das von Weinland und Gußmann dargestellte Acetat (s. o. S. 30) erhalten.

Analyse.

0,4250 g Sbst: 0,1374 g Fe_2O_3 = 22,61 % Fe.

0,7676 g Sbst: 8,85 ccm $\frac{n}{10}$-HCl = 9,1 % Pyr.

0,4440 g „ : 21,25 „ $\frac{n}{5}$-NaOH = 56,5 % CH_3COO.

Fe : Pyr : CH_3COO = 3 : 0,85 : 7,1.

b) Jodidacetat.

Man übergießt 5 g des kupferroten Acetates mit einer Lösung von 20 g Jodkalium in 20 g Wasser und läßt unter häufigem Umschütteln mehrere Tage stehen. Es entsteht dabei ein braungelbes, nadliges Salz. Man befreit es auf der Nutsche von der Mutterlauge und wäscht mit wenig Wasser. Der Körper erwies sich als Doppelverbindung von einem Molekül Pentacetato-dihydroxo-monopyridin-triferri-jodidacetat und einem Molekül Pentacetato-trihydroxo-monopyridin-triferri-jodid:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\Pyr\\(OH)_2\end{matrix}\right]J_{(CH_3COO)} + \left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\Pyr\\(OH)_3\end{matrix}\right]J + 8H_2O$$

(1625,4).

Analysen.

1. 0,4420 g Sbst: 0,1300 g Fe_2O_3. — 0,6026 g Sbst: 14,85 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,6026 g Sbst: 8,38 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,7060 g Sbst: 24,07 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH.
2. 0,2736 g Sbst: 0,0806 g Fe_2O_3. — 0,4140 g Sbst: 10,28 ccm $\frac{n}{20}$-$Na_2S_2O_3$. — 0,4826 g Sbst: 6,96 ccm $\frac{n}{10}$-HCl. — 0,5558 g Sbst: 19,75 ccm $\frac{n}{5}$-NaOH*.

Ber.	Fe 20,62;	J 15,62;	Pyr 9,73;	CH_3COO 39,94.
Gef. 1.	„ 20,57;	„ 15,64;	„ 11,0;	„ 40,2.
2.	„ 20,60;	„ 15,75;	„ 11,4;	„ 41,9.